



Université de Montréal

Synthèse de couches ultra-minces de siliciures sur silicium cristallin et  
endommagé étudiée par microscopie et profilométrie en profondeur

par

Pierre Turcotte-Tremblay

Département de physique

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître Ès sciences (M.Sc.)

en physique

Mars 2010

© Pierre Turcotte-Tremblay, 2010

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Synthèse de couches ultra-minces de siliciures sur silicium cristallin et  
endommagé étudiée par microscopie et profilométrie en profondeur

Présenté par :

Pierre Turcotte-Tremblay

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Louis-André Hamel  
président-rapporteur

François Schiettekatte  
directeur de recherche

Andrea Bianchi  
membre du jury

## Résumé

Les siliciures métalliques constituent un élément crucial des contacts électriques des transistors que l'on retrouve au coeur des circuits intégrés modernes. À mesure qu'on réduit les dimensions de ces derniers apparaissent de graves problèmes de formation, liés par exemple à la limitation des processus par la faible densité de sites de germination. L'objectif de ce projet est d'étudier les mécanismes de synthèse de siliciures métalliques à très petite échelle, en particulier le NiSi, et de déterminer l'effet de l'endommagement du Si par implantation ionique sur la séquence de phase. Nous avons déterminé la séquence de formation des différentes phases du système Ni-Si d'échantillons possédant une couche de Si amorphe sur lesquels étaient déposés 10 nm de Ni. Celle-ci a été obtenue à partir de mesures de diffraction des rayons X résolue en temps et, pour des échantillons trempés à des températures critiques du processus, l'identité des phases et la composition et la microstructure ont été déterminées par mesures de figures de pôle, spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford et microscopie électronique en transmission (TEM). Nous avons constaté que pour environ la moitié des échantillons, une réaction survenait spontanément avant le début du recuit thermique, le produit de la réaction étant du Ni<sub>2</sub>Si hexagonal, une phase instable à température de la pièce, mélangée à du NiSi. Dans de tels échantillons, la température de formation du NiSi, la phase d'intérêt pour la microélectronique, était significativement abaissée.

Mots clés : a-Si, c-Si, NiSi, couche mince, siliciures

## **Abstract**

Currently metal silicide constitutes a crucial component in the formation of electrical contacts for transistors that forms the heart of modern day integrated circuits. As we reduce the dimensions of the latter, we are faced with serious problems of formation, related for example to the process limitation due to the weak density of germination sites. The objective of this project is to study at small scale the synthesis mechanisms of metal silicide, in particular NiSi, and to determine the effect of Si implantation damage on the phase sequence. We have determined the different phase sequences of the Ni-Si system for samples composed of a 10 nm Ni surface layer deposited on a-Si. These were obtained by time resolved x-ray diffraction (TR-XRD) measurements. As for samples quenched at critical temperatures we identified the different phases, their composition and their microstructure were determined by pole figures, Rutherford back scattering (RBS) spectrometry and transmission electron microscopy (TEM). We noted that for approximately half the samples, a spontaneous reaction happened before annealing. The result of the reaction was hexagonal Ni<sub>2</sub>Si, a phase unstable at room temperature, mixed with NiSi. In these samples, the temperature of formation for the phase of interest, the NiSi, was lower.

**Key words :** a-Si, c-Si, NiSi, thin layer, silicide

# Table des matières

<b>Résumé.....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>ii</b>
<b>Table des matières.....</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>v</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>vi</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Historique des siliciures dans le contexte de la microélectronique .....	2
1.2 Diagramme de phase du système Ni-Si .....	5
1.3 Objectifs et structure du mémoire.....	6
<b>2 Techniques de caractérisations .....</b>	<b>8</b>
2.1 Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford.....	9
2.2 Diffraction des rayons X .....	13
2.2.1 Diffraction des rayons X résolue en temps.....	14
2.3 Figures de pôle en XRD .....	17
2.4 Microscopie électronique en transmission .....	19
2.4.1 Mode imagerie .....	19
2.4.2 TEM en mode diffraction .....	21
2.4.3 Préparation d'échantillons TEM .....	24
<b>3 Revue de la littérature : Séquence de réaction du système Ni-Si en couches minces .....</b>	<b>25</b>

3.1	Réaction en couche mince du Ni sur Si cristallin .....	25
3.2	Réaction de couche mince de Ni sur Si amorphisé.....	35
<b>4</b>	<b>Article sur la Réaction du Système Ni/Si : Séquence de formation de phase sur Si amorphisé.....</b>	<b>38</b>
4.1	Introduction .....	43
4.2	Experiment .....	44
4.3	Results .....	46
4.4	Discussion .....	62
4.5	Summary .....	66
4.6	Acknowledgements.....	67
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>
	<b>Références.....</b>	<b>70</b>

## Liste des tableaux

Tab. I - Composition et structure cristallitique des phases du système Ni-Si. <sup>[16, 17, 18, 19,</sup> 20, 21, 22]	26
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----



## Liste des figures

Fig. 1 - Schéma d'un transistor de type MOSFET vu en coupe transversale. Moitié droite, sans siliciure, le connecteur métallique diffuse à travers la jonction. Moitié gauche, le siliciure agit comme barrière de diffusion. D'après M.Guihard. <sup>[3]</sup>	3
Fig. 2 - Diagramme de phase du système Ni-Si. <sup>[6]</sup>	5
Fig. 3 - Schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. Géométrie de la collision en a) où un ion du faisceau incident entre dans le matériau, collisionne un noyau atomique à une profondeur $\Delta x$ et ressort en direction du détecteur où il déposera son énergie. Cinématique de la collision en b). Schéma de M.Guihard. <sup>[3]</sup>	10
Fig. 4 - Schéma du spectre d'énergie d'ions rétrodiffusés ( $m_1$ , $Z_1$ , $E_0$ ) d'un échantillon composé d'un substrat ( $m_2$ , $Z_2$ ) et d'une couche en surface ( $m_3$ , $Z_3$ ) d'une épaisseur $d$ . Schéma de C.Coia. <sup>[8]</sup>	12
Fig. 5 - Diffraction à un angle $2\theta$ de plans cristallographiques avec un espacement interplanare de distance $d$ . Schéma adapté de C.Coia. <sup>[8]</sup>	13
Fig. 6 - a) Courbe de résistance de surface lors de la réaction pendant un recuit à $3^\circ\text{C/s}$ d'une couche de 30 nm de Ni sur c-Si sur isolant. Spectres (b), (c) et (d) : XRD résolue en temps pour la même réaction. Trois recuits sont suffisants pour couvrir un intervalle $2\theta$ allant de $22^\circ$ à $62^\circ$ . L'échelle d'intensité de diffraction est représentée en couleur (rouge pour le maximum et bleu pour le minimum) et équivaut au $\log(\log(\log(\text{Intensité mesurée})))$ . Mesure de M.Guihard. <sup>[3]</sup>	16

Fig. 7 - Schéma de montage expérimental de la mesure de figures de pôle en XRD. Adapté de M.Guihard. <sup>[3]</sup> .....	18
Fig. 8 - Schéma de la trajectoire d'un faisceau d'électrons émis par une source à travers le microscope électronique à transmission. <sup>[13]</sup> .....	20
Fig. 9 - Schéma d'un faisceau parallèle d'électrons. Le plan de diffraction est localisé au plan focal arrière. <sup>[14]</sup> .....	22
Fig. 10 - Plan de diffraction d'un échantillon. ....	23
Fig. 11 - Spectre XRD résolue en temps de la réaction pendant un recuit en rampe de 3°C/s d'une couche de 10 nm de Ni sur c-Si(001) sur isolant. Les angles $2\theta$ ont été centrés à (a) 27°, (b) 42°, et (c) 55°. En (d), on voit la courbe de résistance de surface lors de la même réaction. D'après C.Coia. <sup>[8]</sup> .....	28
Fig. 12 - Figures de pôle prises à partir d'un échantillon de 10 nm de Ni déposé sur c- Si(001) sur isolant, recuit en rampe de 3°C/s et trempé à 330°C (lignes pointillées dans la figure 11). Des angles $\theta$ correspondant à des espacements interplanaires de (a) $d_{hkl} = 1.91 \text{ \AA}$ et (b) $d_{hkl} = 2.03 \text{ \AA}$ ont été considérés. Adapté de C.Coia. <sup>[8]</sup> .....	31
Fig. 13 - Image TEM en champ clair (a)-(c) avec faisceau d'électrons de diffraction (EBSD) acquis sur les points indiqués par des cercles blancs (d)-(f) prise à des positions différentes. Les figures TEM ont été prises avec le faisceau d'électrons parallèle aux axes des patrons de diffractions. Mesures de C.Coia. <sup>[8]</sup> .....	33
Fig. 14 - a) Représentation schématique de la séquence observée pendant une rampe - b) séquence observée pendant la réaction de couche de 10 nm de Ni sur	

SOI(001) pendant une rampe suivie d'un recuit isotherme. Image de C.Coia. <sup>[8]</sup> .....	34
Fig. 15 - Représentation schématique de la séquence de phase observée pendant la réaction de couche de 10 nm de Ni sur a-Si. ....	36
Fig. 16 - XRD intensity contour maps ( $\lambda = 0.1797$ nm) plotted as a function of annealing temperature $T_a$ during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 10-nm-thick Ni layer deposited on a SOI substrate Si(001). (a) Unimplanted sample. (b-c) samples implanted with 30 keV $^{28}\text{Si}$ at a damage dose of $3.0 \times 10^{15}$ ions/cm <sup>2</sup> corresponding to a dpa of 4.5 and $1.0 \times 10^{15}$ ions/cm <sup>2</sup> respectively. Vertical lines indicate temperatures at which samples were quenched for further characterization. ....	48
Fig. 17 - a) Schematic representation of a diffraction experiment with the beam and detector placed at an angle $\theta$ from the surface, and defining the sample tilt angle $\psi$ and rotation angle $\varphi$ . b) Example of pole figure showing the diffracted intensity at $2\theta = 31.0^{\circ}$ (interplanar spacing $d = 1.96\text{ \AA}$ ) as a function of $\psi$ and $\varphi$ , here for a 10 nm Ni film quenched at $295^{\circ}\text{C}$ during its reaction with c-Si(001). ....	51
Fig. 18 - Diffracted intensity (logarithmic color scale) integrated over the sample rotation angle $\varphi$ as a function of interplanar spacing $d$ and sample tilt angle $\psi$ for samples quenched at temperatures of (a) $466$ , (b) $351$ , and (c) $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ during a thermal ramp at $3\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ in purified He for a 10-nm-thick Ni layer deposited on a SOI substrate Si(001). The circles and squares indicate the most intense peaks, the marker area being proportional to the theoretical peak	

intensity considering a single phase. In (a) peaks from Si (squares) and NiSi<sub>2</sub> (circles) have been indexed assuming that these phases have their (100) and (220) planes parallel to the surface, respectively. (b) Peaks from NiSi are indexed assuming that its plane (0,4,11) is parallel to the surface. (c) Peaks from the hexagonal phase  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si are indexed assuming its (110) plane is parallel to the surface. .... 53

Fig. 19 - Diffracted intensity from sample quenched at 295°C as a function of  $d$ -spacing, integrated in  $\phi$  and over a  $\psi$  ranged from 55° to 70°, as represented by the dashed rectangle in Fig. 18 (c). The data (circles) are fitted by the sum of two Gaussian peaks centered at  $1.912 \pm 0.001$  Å and  $1.967 \pm 0.002$  Å, respectively, with a standard deviation of  $0.026 \pm 0.001$  Å, on top of a linear background. Their intensity ratio for these two components is  $3.0 \pm 0.3$ . .... 55

Fig. 20 - Bright field cross-sectional TEM micrographs corresponding to different stages of the reaction of a 10 nm Ni films deposited on SOI during a  $3$  °C s<sup>-1</sup> ramp anneal. Samples were quenched at (a) 256, (b) 295, (c) 351, (d) 466, and (e) 575 °C. Picture (a) is from a piece that did not react prior to the anneal while the others come from already reacted samples. All images were recorded with the electron beam parallel to the [011] direction of the Si substrate. .... 59

Fig. 21 - (a) RBS experimental spectrum (symbols) obtained from non-reacted sample quenched at 256°C and simulated curve (lines) assuming a top layer consisting of a mixture of 7% Ni and 93% Ni<sub>2</sub>Si in the top 7 nm. Simulation represented by a dashed curve assumes that the next 9 nm consists of Ni<sub>2</sub>Si while the simulation represented by the solid line assumes a layer consisting

of NiSi. b) Experimental RBS spectrum (symbols) from a spontaneously reacted sample, quenched at 466°C. The dashed curve is a simulation where the full 35 nm layer is assumed to consist of NiSi<sub>2</sub>, while the solid line curve assumes a stoichiometry Ni<sub>0.37</sub>Si<sub>0.63</sub> in the top 11 nm. .... 60

## Remerciements

En premier lieu, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, François Schiettekatte, pour l'excellence de sa direction, son appui précieux et son indéfectible soutien tout au long du projet.

Je tiens à remercier mon collègue de travail Matthieu Guihard, pour toute l'aide qu'il m'a apportée et les discussions que nous avons eues. Merci à Martin Chicoine et Peng Wei pour les conseils qu'ils m'ont donnés et le temps accordé. Je remercie également notre collaborateur, Patrick Desjardins, pour la qualité de sa supervision et son exigence scientifique.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à tout le personnel du laboratoire de physique nucléaire, plus particulièrement Louis Godbout et Xavier Perraton, pour l'excellence de leur travail, leur aide et la contribution technique qu'ils ont apportées à ce projet de recherche. Merci à Simon Gaudet et Cédrik Coia pour leur aide dans l'analyse et les conseils qu'ils m'ont donnés tout au long du projet.

Merci aux diverses institutions qui ont permis financièrement la réalisation de ce projet : le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT), le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG).

Enfin, merci à mes parents...pour tout !

# 1 Introduction

Les avancées rapides en microélectronique depuis les 40 dernières années ont été réalisées grâce à la miniaturisation et l'intégration des circuits électroniques. La miniaturisation, en particulier, a permis d'atteindre une puissance de calcul phénoménale et d'intégrer des fonctions de plus en plus complexes. Le transistor à effet de champ (MOSFET) est l'unité de base de la quasi-totalité des systèmes électroniques d'aujourd'hui. À l'heure actuelle, la dimension latérale de la grille dans les dispositifs en développement atteint 20 nm, soit quelques dizaines d'atomes de largeur. Des efforts constants sont déployés pour les réduire davantage, faisant cependant surgir de nombreuses difficultés tant sur le plan de l'intégration que des limites physiques des matériaux utilisés. En particulier, on a dû avoir recours à la formation de siliciures métalliques pour pallier certains problèmes au niveau des contacts des dispositifs MOSFET. La miniaturisation de ces derniers a eu une foule de conséquences sur la formation de ces dispositifs.<sup>[1]</sup> Ce sont ces conséquences qui nous ont forcés à mieux comprendre les phénomènes qui se produisent à des échelles de plus en plus petites.

Dans ce premier chapitre, nous dresserons un historique concernant les siliciures et nous parlerons de l'intérêt que suscite le monosiliciure de nickel (NiSi) pour la recherche et les applications technologiques. Enfin, nous conclurons sur les objectifs de ce travail.

## 1.1 Historique des siliciures dans le contexte de la microélectronique

Les couches minces métalliques sont des parties intégrantes de tout dispositif microélectronique. Elles ont été utilisées dans des dispositifs tels que des barrières Schottky et des grilles, soit pour les composants eux-mêmes ou en tant que barrières de diffusion et de couches d'adhésion. Au début des années 50, on utilisait exclusivement l'Al en tant que matériau conducteur pour des circuits intégrés. Sa faible résistivité, sa bonne adhésion, son efficacité pour former des contacts ohmiques sur des jonctions P/N et son faible effet d'impureté dans le Si faisaient de l'Al un métal idéal à utiliser. L'industrie entreprit alors de réduire les dimensions des dispositifs et conséquemment des contacts, permettant ainsi d'augmenter la cadence de fonctionnement des composants et leur densité tout en diminuant leur puissance consommée. Cependant, alors que les dimensions des contacts continuaient à diminuer avec le temps, à une certaine échelle, un problème se présenta. On observa un phénomène de *spiking*. Un exemple concernant un MOSFET est présenté à la Fig. 1. L'interdiffusion du Si et de l'Al pendant les phases de recuit provoque un court-circuit entre les connecteurs métalliques et le silicium à travers les jonctions p-n ou n-p.<sup>[2]</sup> Ceci bloquait tout progrès en miniaturisation.



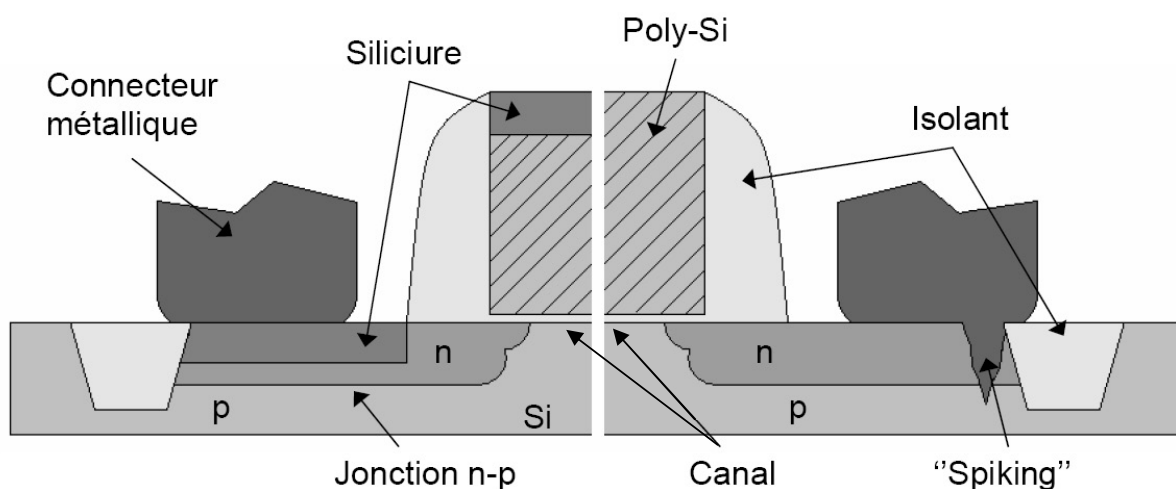


Fig. 1 - Schéma d'un transistor de type MOSFET vu en coupe transversale. Moitié droite, sans siliciure, le connecteur métallique diffuse à travers la jonction. Moitié gauche, le siliciure agit comme barrière de diffusion. D'après M.Guihard.<sup>[3]</sup>

Pour résoudre ce problème, on utilisa alors les siliciures métalliques comme barrière de diffusion. Les siliciures métalliques sont synthétisés par le dépôt d'une couche mince d'un métal qu'on fait réagir par recuit thermique avec une partie du silicium présent. Le processus de formation du siliciure est limité soit par la diffusion des atomes d'un élément dans le siliciure lui-même, soit par la germination des microcristaux de la nouvelle phase.

À la fin des années 80, on utilisait surtout des siliciures de titane, ceux-ci ayant une résistivité appropriée, une bonne stabilité et une compatibilité avec le Si. Le processus de synthèse était simple, on déposait une couche de  $\text{TiSi}_x$  ( $\sim 200\text{nm}$ ) sur du Si polycristallin dopé. La structure était ensuite recuite à  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  pour former la phase  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ .<sup>[1]</sup>

Ce qu'on recherche au niveau des contacts est une phase à faible résistivité. La formation d'une telle phase (C54) présente un problème alors que les dimensions des contacts atteignent l'échelle submicronique. Lors de la formation de phase, le  $\text{TiSi}_2$ -C54 germe sur les joints de grains de la phase  $\text{TiSi}_2$ -C49 qui la précède. Or, dans des couches minces dont les dimensions sont de l'ordre de la taille d'un grain ( $< 200 \text{ nm}$ ), de tels joints ne se présentent plus. Les siliciures de titane furent utilisés pendant quelques années encore, mais ce problème empêcha que l'on réduise la taille des contacts sous les  $200 \text{ nm}$ . Le  $\text{TiSi}_2$  est alors remplacé par le disiliciure de cobalt ( $\text{CoSi}_2$ ) qui a permis d'atteindre des dimensions de contacts allant jusqu'à  $50 \text{ nm}$ . Ce matériau présentait de nombreux avantages sur son prédécesseur, mais il s'accompagna aussi de nouveaux problèmes, tels qu'une température élevée de formation, un changement de volume qui induit des contraintes et une rugosité induite par le processus de germination.<sup>[4]</sup> Le  $\text{CoSi}_2$  est encore utilisé aujourd'hui, mais dans les années 2000, l'industrie a cherché à mettre au point des composants CMOS de technologie ( $65 \text{ nm}$ ) qui utilisent des épaisseurs de siliciure  $< 10 \text{ nm}$ . Les disiliciures de cobalt n'étaient pas efficaces pour cette tâche, et l'industrie s'est tournée vers les siliciures de nickel.<sup>[5]</sup> Ceux-ci avaient été largement étudiés depuis 30 ans dans le contexte des affichages de type "thin film transistor" (TFT). La phase avec la résistivité la plus faible est le mono-siliciure ( $\text{NiSi}$ ). Ces propriétés ont fait de lui une cible pour l'industrie microélectronique et requiert des recherches actives afin de bien maîtriser la formation de ce siliciure sur c-Si à des échelles de quelques nanomètres.

## 1.2 Diagramme de phase du système Ni-Si

Afin de bien comprendre les réactions se produisant lors de la réaction d'une couche de Ni avec du Si, il est utile de discuter du diagramme de phase à l'équilibre du système Ni-Si. Le diagramme est présenté à la Fig.2.<sup>[6]</sup> Nous voyons que le Ni peut contenir jusqu'à 10 % de Si en solution alors que la limite de solubilité du Ni dans le Si est trop faible pour apparaître dans le diagramme. En plus du Ni et du Si, on compte un grand nombre de phases, neuf au total, dont six sont stables à température de la pièce. Comme nous le verrons, les autres phases peuvent se présenter de façon instable. Ces neuf phases sont celles qui se forment normalement en bas de 900 °C. Ceci augmente considérablement la complexité du processus de synthèse. Les réactions entre deux phases cristallines, dont une est une couche mince, procèdent par une succession séquentielle des phases couche-par-couche.

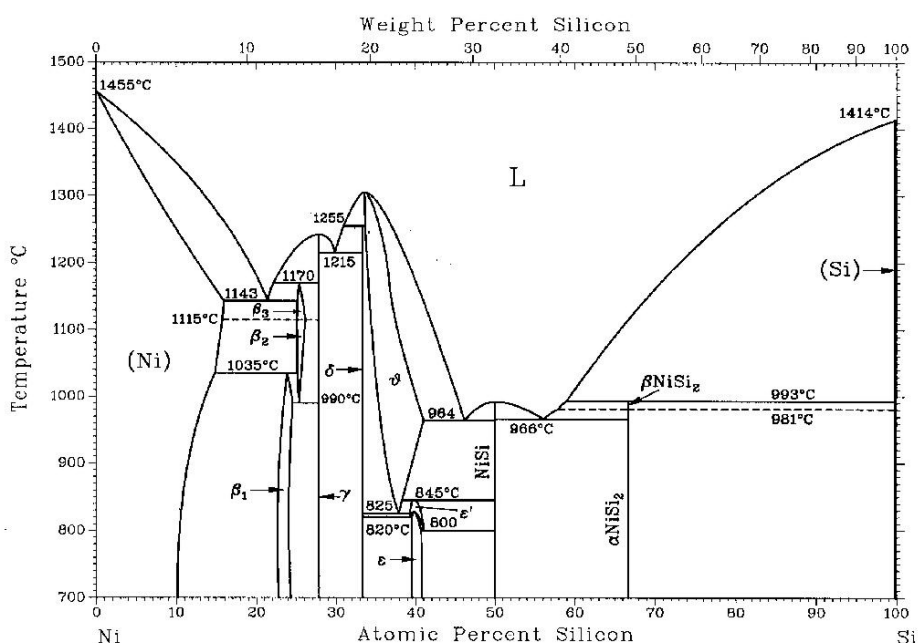


Fig. 2 - Diagramme de phase du système Ni-Si.<sup>[6]</sup>

Seulement une ou deux couches (exceptionnellement trois), avec différentes structures cristallines et compositions homogènes, peuvent se développer en même temps à l'interface entre les membres d'extrémité des couples de réaction. Donc pour le système Ni-Si, on s'attend à ce que la première phase à se former soit celle de diffusivité la plus élevée, soit le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  suivi des autres phases par ordre décroissant de contenu en Ni jusqu'à la phase NiSi. La phase finale  $\text{NiSi}_2$  se forme à l'interface avec le Si. Sa formation est contrôlée par germination et elle apparaît seulement après que le NiSi ait été l'unique phase présente. Nous examinerons en détail la séquence complète au chapitre 3.

En étudiant la question de la formation de phase à petite échelle, on pourra éventuellement arriver à contrôler la stabilité du NiSi ou son intervalle de température de formation. Ceci aurait non seulement un impact important pour les applications, mais serait intéressant au point de vue fondamental. Dans ce contexte, notre groupe s'est proposé de vérifier l'effet de l'endommagement du c-Si par faisceau d'ions sur la séquence de formation du NiSi dans un système de couche mince.

### **1.3 Objectifs et structure du mémoire**

Étant donné que les réactions de formation du NiSi sont appelées à prendre place dans les structures nanométriques des circuits intégrés, nous avons entamé l'étude de l'évolution de la réaction dans des couches minces de siliciure. L'objectif est d'acquérir une meilleure compréhension de la séquence de phase et la formation

des grains lors de la réaction du Ni avec le Si endommagé. Pour identifier ces phases, nous utiliserons des techniques d'analyse par faisceau d'ions en plus des techniques de microscopie électronique en transmission (TEM) et de diffractométrie de rayons X (XRD).

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres. Le prochain chapitre présente la méthodologie expérimentale et se concentre principalement sur les techniques de caractérisations utilisées pour l'identification des phases. Une description des conditions utilisées dans nos expériences pour chaque technique est donnée ainsi que les différentes techniques de préparation d'échantillons. Le chapitre 3 est un état des lieux concernant les réactions entre les films minces de nickel et les substrats de silicium (cristallin et amorphe). Le chapitre 4 est constitué d'un article qui présente nos recherches et résultats sur l'identification de la séquence de phase de nickel qui réagit sur du silicium amorphisé. Nous terminons avec notre conclusion, y incluant nos perspectives.

## **2 Techniques de caractérisations**

Dans ce mémoire nous avons utilisé conjointement cinq méthodes d'analyse. Nous les expliquons en détail dans ce chapitre pour établir leur rôle, leur utilité et l'étendue de leur efficacité dans des situations différentes. Ceci nous permettra d'avoir une meilleure compréhension des données et de suivre l'analyse des résultats présentés aux chapitres 3 et 4.

Nous parlerons d'abord de la méthode de spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS). Nous obtiendrons ainsi la profilométrie de la concentration des atomes en fonction de la profondeur et nous identifierons la stoechiométrie des couches des échantillons. Ensuite, nous décrirons la méthode XRD en général suivie d'une description de la XRD résolue en temps et des différents paramètres utilisés dans nos expériences. La XRD nous permettra d'identifier les différentes phases et de déterminer leur température de formation. Par la suite, nous parlerons des figures de pôle à haute résolution. Il s'agit en fait d'une analyse XRD en fonction de l'inclinaison de l'échantillon. Les figures de pôle permettent de confirmer la présence de certaines structures cristallines et leur orientation préférentielle. Nous terminerons par la TEM, utilisée en mode imagerie et diffraction. Le premier sert à voir la microstructure des couches, le second peut servir à l'identification d'un grain individuel sélectionné dans une couche. Nous discuterons aussi de notre méthode de préparation des échantillons TEM.

## 2.1 Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford

La spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford (RBS) est une technique d'analyse qui permet de déterminer le profil de composition chimique en fonction de la profondeur. Cette technique non destructive consiste à envoyer un faisceau d'ions, habituellement de l'hélium, sur un échantillon et à mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après être entrés en collision avec des atomes de l'échantillon (voir la Fig.3 (a)). L'énergie initiale des ions du faisceau utilisé dépend du type de mesure. Elle peut aller de 100 keV à plus de 10 MeV. Les collisions peuvent être élastiques ou inélastiques, mais la technique RBS implique seulement des collisions élastiques. Comme son nom l'indique, la technique est restreinte à des ions qui diffusent à des angles de plus de 90° de leur direction d'incidence. Après la collision élastique, l'énergie totale est redistribuée entre l'ion incident et l'atome cible. Le ratio de l'énergie de l'ion incident, avant et après la collision, est appelé le facteur cinématique et est donné par

$$k = \left( \frac{M_1 \cos \Theta_1 \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 (\sin \Theta_1)^2}}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (1)$$

Ce facteur dépend du ratio des masses de l'ion  $M_1$  et de l'atome cible  $M_2$  et de l'angle de rétrodiffusion  $\Theta_1$  suivant la cinématique de la collision présentée à la Fig. 3 (b).

La masse de l'atome frappé doit être plus élevée que celle de l'ion incident pour qu'il y ait une rétrodiffusion. Le facteur cinématique nous permet de déterminer ainsi la masse de l'atome frappé, alors que le nombre d'ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie dépend de la section efficace. Si la distance minimale d'approche entre

noyaux durant les collisions est suffisamment petite pour qu'il n'y ait pas d'écrantage par les électrons de cœur, mais assez grande pour que les forces nucléaires soient négligeables, celle-ci est donnée par<sup>[7]</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \alpha \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (2)$$

où  $Z_1$  et  $Z_2$  sont respectivement les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible et  $E_0$  l'énergie de l'ion incident au moment de la collision. Quand un faisceau d'ions frappe une cible contenant plusieurs types d'atomes, la rétrodiffusion se produit à différentes énergies ce qui permet de déterminer la composition chimique de la cible.

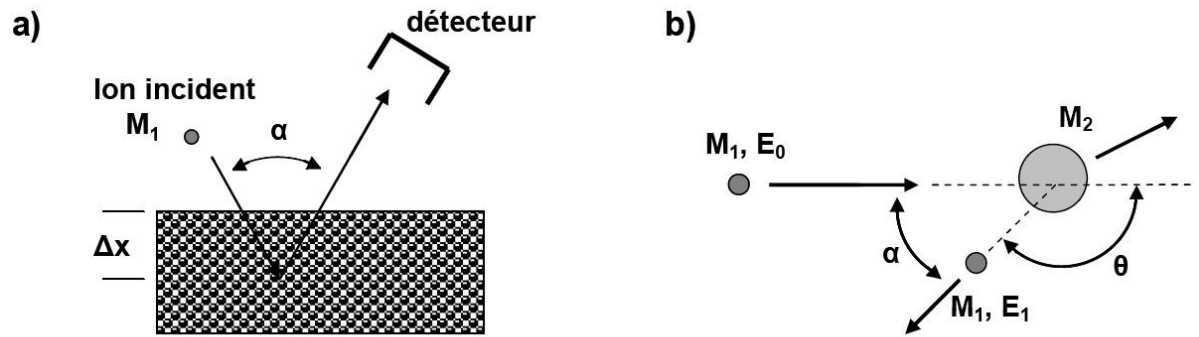


Fig. 3 - Schéma de principe de la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford.

Géométrie de la collision en a) où un ion du faisceau incident entre dans le matériau, collisionne un noyau atomique à une profondeur  $\Delta x$  et ressort en direction du détecteur où il déposera son énergie. Cinématique de la collision en b). Schéma de M.Guihard.<sup>[3]</sup>



Les ions peuvent pénétrer jusqu'à une certaine profondeur avant de rétrodiffuser et se déplaceront sur une certaine distance après la collision avant d'émerger du matériau. Les ions perdent alors de leur énergie en fonction de la distance parcourue dans l'échantillon. Le principal phénomène responsable de cette perte d'énergie de l'ion est l'interaction avec les électrons du matériau. La collision élastique elle-même fait apparaître un pic dans le spectre RBS mais les phénomènes causant la perte progressive de l'énergie de l'ion étalent ce pic vers les plus basses énergies. Cette perte d'énergie électronique permet donc de déterminer la profondeur à laquelle ont eu lieu les collisions élastiques et donc la profondeur des atomes cibles. On obtient ainsi la distribution en profondeur des atomes de la cible. En conséquence, le spectre RBS d'une couche mince contenant différents atomes apparaîtra comme une série de plateaux successifs tels que représentés à la Fig.4. Dans des échantillons où il y a une superposition de différentes couches minces, les plateaux apparaissant sur le spectre RBS peuvent s'empêcher. Les spectres peuvent devenir très complexes à interpréter en présence de rugosité sur l'échantillon, de non-homogénéité latérale ou d'un gradient de concentration. Ces phénomènes rendent le spectre RBS beaucoup plus difficile à analyser.

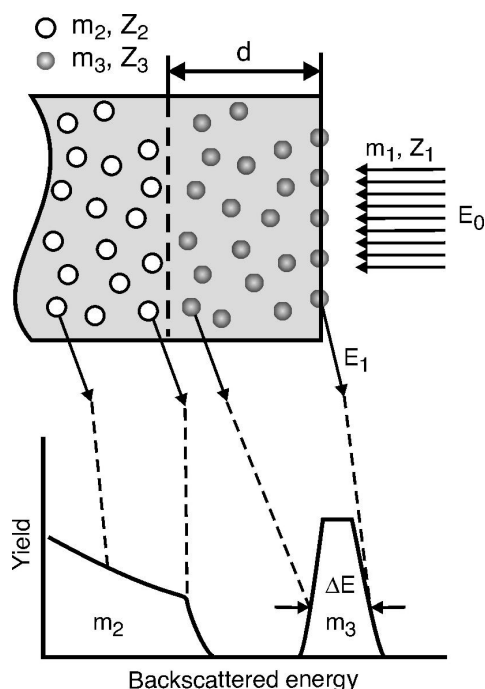


Fig. 4 - Schéma du spectre d'énergie d'ions rétrodiffusés ( $m_1, Z_1, E_0$ ) d'un échantillon composé d'un substrat ( $m_2, Z_2$ ) et d'une couche en surface ( $m_3, Z_3$ ) d'une épaisseur  $d$ . Schéma de C.Coia.<sup>[8]</sup>

Le processus d'analyse d'un spectre RBS se fait en général grâce à un logiciel de simulation. On y décrit la structure et la composition attendues de l'échantillon. Celles-ci sont ajustées de manière à reproduire le mieux possible le spectre expérimental. Cette procédure nous rend donc la structure et la composition théoriques de l'échantillon représentées par une combinaison de couches. Les deux logiciels les plus populaires pour la simulation des spectres RBS sont RUMP© et SIMNRA©. Le premier est le plus ancien, mais est encore très utilisé, quoiqu'il possède une interface par commandes directes. Le second, plus récent, utilise une interface plus conviviale. Il permet en outre de prendre en compte des effets tels que la dispersion en énergie, les collisions multiples et la rugosité.

## 2.2 Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (XRD) est une technique d'analyse basée sur l'analyse des patrons de diffraction des rayons X diffusés par la matière. La diffraction de rayons X dans du matériau cristallin suit la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

Celle-ci lie la diffraction à l'angle  $\theta$  à l'espacement interplanaire  $d_{hkl}$  pour un nombre entier  $n$  de longueur d'onde du rayon X.<sup>[9]</sup> Par définition, l'Éq. (3) implique que l'angle est tel que le bissecteur  $b$  est normal aux plans d'indice  $hkl$ , tel qu'illustré à la Fig. 5.

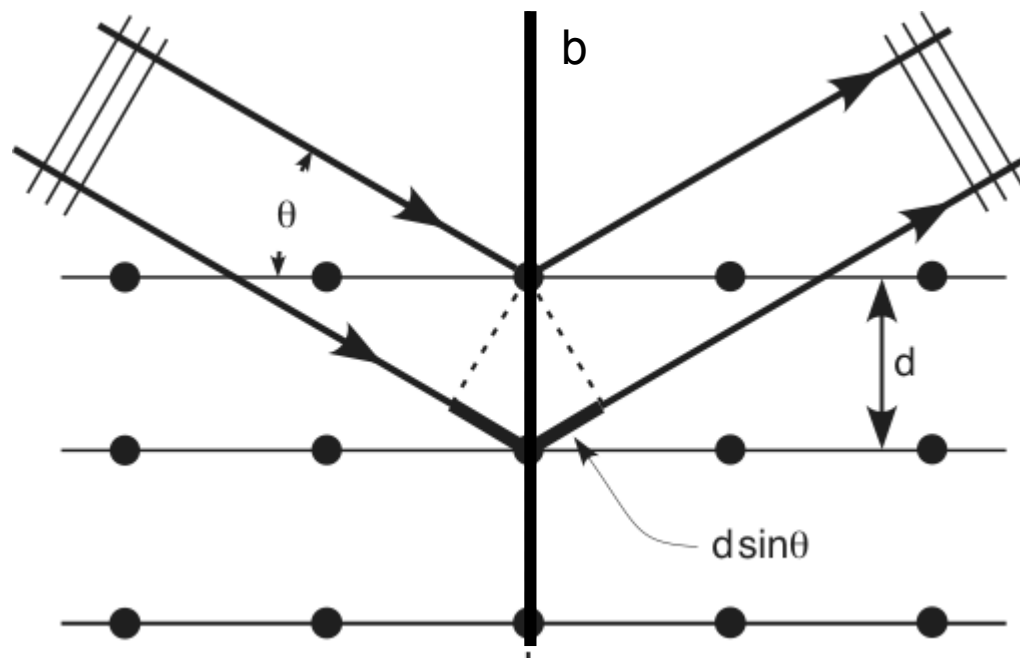


Fig. 5 - Diffraction à un angle  $2\theta$  de plans cristallographiques avec un espacement interplanaire de distance  $d$ . Schéma adapté de C.Coia.<sup>[8]</sup>

Les siliciures formés pendant les réactions en phase solide se retrouvent à être majoritairement poly-cristallins. De tels matériaux sont composés d'une multitude de grains différents où chacun d'eux est un cristal individuel qui peut diffracter des rayons X. En général, le détecteur possède un collimateur qui assurera une résolution angulaire suffisante pour distinguer les différents pics de diffraction. Toutefois avec les appareils de détection appropriés, tous les faisceaux diffractés peuvent être mesurés simultanément.

### **2.2.1 Diffraction des rayons X résolue en temps**

Nous décrirons ici la configuration particulière du système de la ligne X-20C du Synchrotron de Brookhaven. Dans nos mesures XRD et dans celles de la revue de la littérature, le système était configuré pour choisir une longueur d'onde de 0.1797 nm et la focaliser sur l'échantillon. Ces rayons sont diffractés par les plans cristallins du matériau tels que prévus par la loi de Bragg et captés par un détecteur. Celui-ci est un détecteur CCD à l'état solide de 25 mm de long, composé de 1024 pixels. Localisé à 10 cm de l'axe de la chambre, il permet l'observation des diffractions pour un angle  $2\theta$  dans un intervalle de  $14^\circ$ . La caméra peut être utilisée constamment en mode d'acquisition avec des temps d'exposition de 0.1s par image. Ceci permet une acquisition facile et précise en temps réel. Le porte-échantillon, placé dans l'axe de la chambre, est muni d'un dispositif de mesure à quatre points pour enregistrer la résistance de surface de l'échantillon en fonction du temps et d'un système de recuit thermique. Il est à noter, toutefois, que puisque l'angle d'incidence est fixe et que

l'angle de détection varie avec la position sur le détecteur, le spectre de diffraction obtenu ne correspond pas à un axe  $b$  fixe et perpendiculaire à la normale de la cible comme c'est le cas des mesures XRD conventionnelles, mais à un axe  $b$  qui varie avec  $\theta$ .

La Fig. 6 présente des mesures de diffraction et de résistance prises par M.Guihard<sup>[3]</sup> pendant un recuit d'une couche de 30 nm de Ni sur 110 nm de Si (100) sur isolant (SOI). Les températures initiales et finales sont respectivement de 100°C et 900°C et le taux de chauffage de 3 °C/s. Chaque tranche verticale sur les figures (b), (c) et (d) représente un spectre XRD.

Pendant un recuit, le détecteur mesure des informations sur un intervalle de 14°. Pour avoir un balayage complet de l'échantillon, on effectue 3 mesures. Trois échantillons nominalelement identiques sont placés à tour de rôle dans la chambre. L'angle du détecteur est alors ajusté et une nouvelle mesure est prise.

Cette technique nous permet de voir l'évolution dans le temps des différentes phases d'un système. En examinant l'apparition et la disparition des pics associés aux différentes phases, on peut déterminer leur température de transformation. Toutefois, leur orientation par rapport au détecteur doit être la bonne afin qu'un patron soit observé. Ce n'est donc pas parce qu'une phase n'est pas observée qu'elle n'est pas présente.

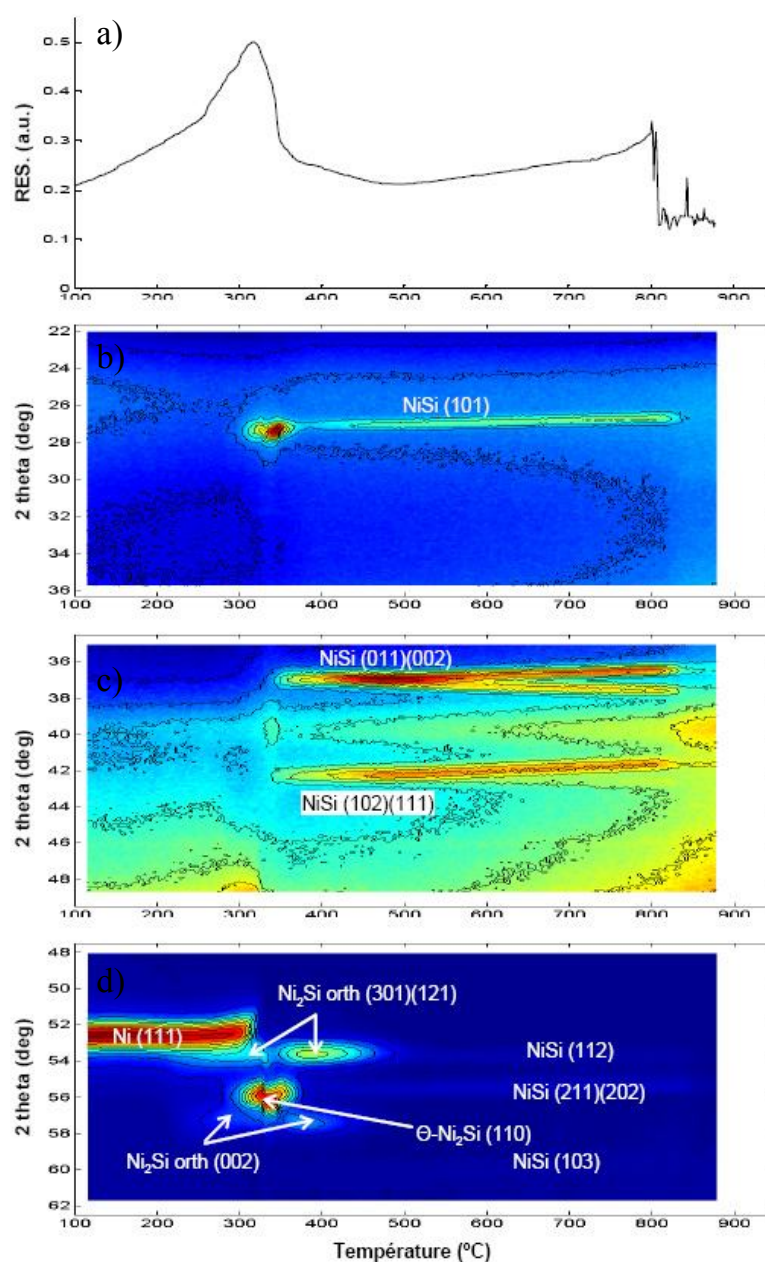


Fig. 6 - a) Courbe de résistance de surface lors de la réaction pendant un recuit à  $3^\circ\text{C/s}$  d'une couche de 30 nm de Ni sur c-Si sur isolant. Spectres (b), (c) et (d) : XRD résolue en temps pour la même réaction. Trois recuits sont suffisants pour couvrir un intervalle  $2\theta$  allant de  $22^\circ$  à  $62^\circ$ . L'échelle d'intensité de diffraction est représentée en couleur (rouge pour le maximum et bleu pour le minimum) et équivaut au  $\log(\log(\log(\text{Intensité mesurée})))$ . Mesure de M. Guihard.<sup>[3]</sup>

## 2.3 Figures de pôle en XRD

La technique XRD présentée à la section précédente, bien qu'efficace, ne permet pas une observation complète de toutes les phases cristallines formées. Le problème résulte de la géométrie utilisée. En XRD nous détectons des plans cristallins perpendiculaires au plan formé par le faisceau incident et l'angle du détecteur. Dans cette géométrie, il n'est possible de détecter aucun plan non perpendiculaire. La technique de figures de pôle en XRD consiste à mesurer des spectres XRD pour toutes les orientations de l'échantillon.

Dans notre cas, ainsi que ceux discutés dans la revue de la littérature, les figures de pôle haute résolution ont été prises sur la ligne X-6B au National Synchrotron Light Source. Un schéma de la technique est présenté à la Fig. 7. Un monochromateur de Si est utilisé pour sélectionner la longueur d'onde du faisceau de photons. Les échantillons sont montés sur un diffractomètre utilisant une géométrie effective de Schulz.<sup>[10]</sup> Un détecteur matriciel est utilisé afin d'acquérir des spectres sur plusieurs angles à la fois. La procédure standard avec un détecteur matriciel implique de fixer l'échantillon et le détecteur à des angles  $\theta$ - $2\theta$  ce qui détermine l'espacement interplanaire des grains qui vont être détectés. Ensuite, la figure de pôle est obtenue en tournant l'échantillon en incrémentant de  $0.5^\circ$  sur son axe normal à sa surface,  $\varphi$ , et autour de l'axe formé par l'intersection de la normale et le plan de diffraction,  $\chi$ . Ceci cependant se traduit en de longs temps d'acquisition. Avec le détecteur matriciel, on fixe un angle incident et on regarde simultanément une série d'espacements interplanaires sur un intervalle  $\chi$  relativement étendu.

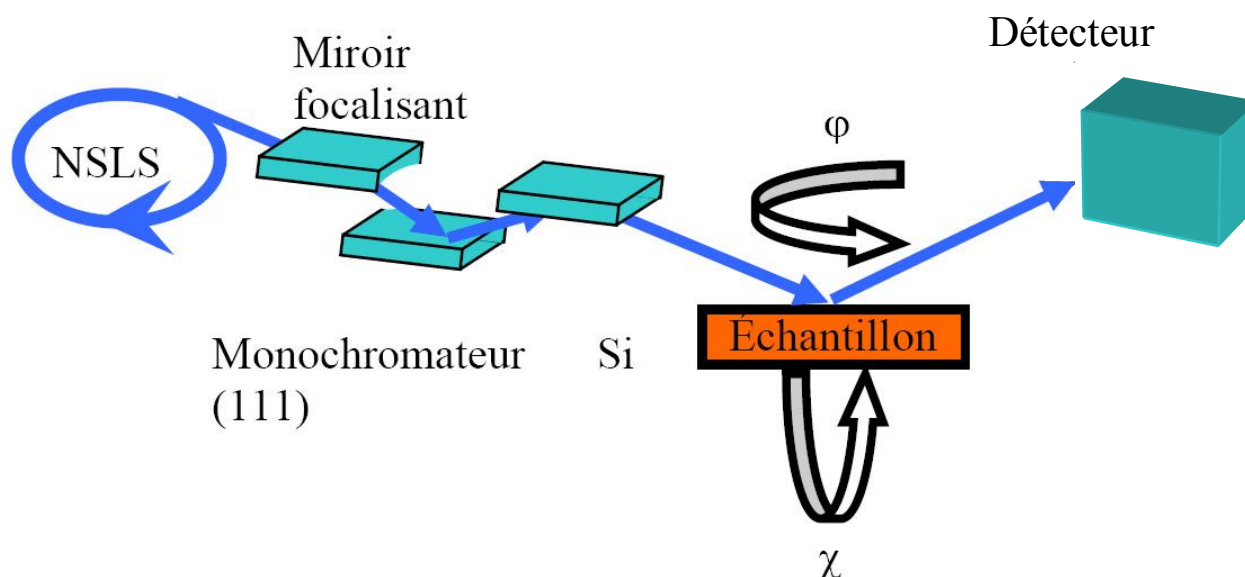


Fig. 7 - Schéma de montage expérimental de la mesure de figures de pôle en XRD.

Adapté de M.Guihard.<sup>[3]</sup>

Étant donné que seule la rotation en  $\varphi$  est requise, on épargne un temps considérable dans l'acquisition d'une observation exhaustive. Cela requiert toutefois une transformation - reconstitution des données. On utilise pour cela les pics du substrat de Si afin de déterminer les valeurs de référence  $\chi$  et  $\varphi$ . Il est à noter que dans l'article constituant le Ch. 4, on utilise l'angle  $\psi$  qui est l'inclinaison réelle de la normale de l'échantillon par rapport au plan formé par un pixel du détecteur matriciel, la cible et le faisceau, alors que  $\chi$  représente l'inclinaison du goniomètre portant l'échantillon. Une description complète de la méthode peut être trouvée dans la référence [11].



## 2.4 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique qui nous permet de produire des images d'un échantillon en faisant passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince et en détectant les électrons transmis. Nos expériences TEM standards obtiennent des informations en 2 modes. Le mode imagerie est expliqué à la section 2.4.1 et le mode en diffraction est couvert à la section 2.4.2. Il y a une relation essentielle et complémentaire entre le mode imagerie et diffraction en TEM. En utilisant les informations de l'espace réciproque obtenues grâce à la diffraction, des images acquises en mode imagerie, nous pouvons dans certains cas faire une analyse assez complète d'un échantillon. Dans les deux modes cependant, il y a une contrainte importante qui doit être respectée. L'échantillon étudié doit avoir la transparence électronique; son épaisseur totale doit être de l'ordre de 100 nm ou moins. Une préparation longue et vigilante des échantillons est alors requise. Nous la décrirons à la section 2.4.3.

### 2.4.1 Mode imagerie

En utilisant la diffraction des électrons, nous bénéficions d'une longueur d'onde réduite ( $\sim 2\text{pm}$ ), de l'habileté à observer des volumes microscopiques ( $\sim 10^3\text{nm}$ ) et obtenir des images dont la résolution peut atteindre  $0.08\text{ nm}$ .<sup>[12]</sup> Les images permettent d'obtenir des informations structurelles sur les échantillons. On peut ainsi observer la morphologie des grains, mesurer leur grandeur, voir leur forme,

les arrangements des particules des diverses couches et leur orientation sur une échelle atomique. La différence avec le microscope optique est que la résolution est limitée par les aberrations induites par les lentilles magnétiques et non par la longueur d'onde des électrons.

La procédure consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon comme nous le verrons plus tard.<sup>[13]</sup> La Fig. 8 montre l'optique électronique d'un TEM.

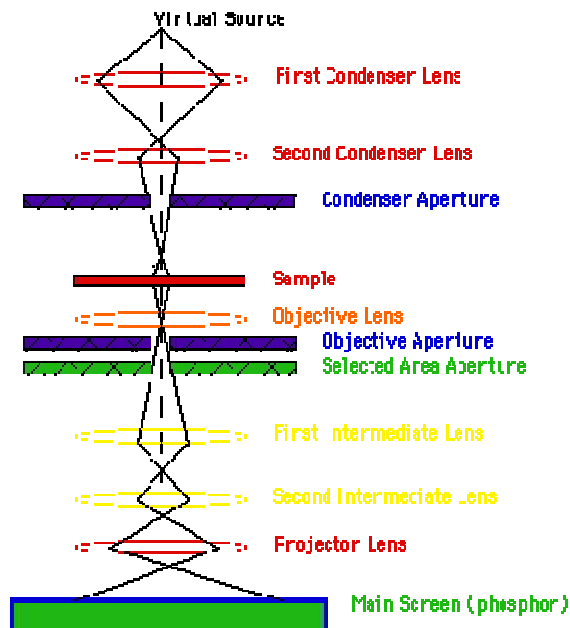


Fig. 8 - Schéma de la trajectoire d'un faisceau d'électrons émis par une source à travers le microscope électronique à transmission.<sup>[14]</sup>

Une source quasi ponctuelle produit un faisceau d'électrons accéléré par un potentiel de quelques centaines de kilovolts. Ce faisceau est focalisé en un point par l'utilisation de 2 lentilles. La première détermine la taille de la tache et la portée générale du faisceau qui frappe la cible. La deuxième change la dimension de la tache sur l'échantillon. On peut ainsi modifier le faisceau pour le rendre large ou focalisé. Le faisceau peut être restreint par un collimateur. Ceci bloque les électrons à grand angle, ceux qui sont loin de l'axe optique. Le faisceau frappe ensuite l'échantillon et une partie est transmise. La portion transmise est focalisée par des lentilles objectives qui produisent une image. Cette image est transmise dans une colonne à travers un système de lentilles intermédiaires. Elle est agrandie à chaque passage. L'image finale frappe un écran de phosphore et une intensité lumineuse proportionnelle à l'intensité des électrons est générée. Elle peut être observée à l'œil ou récoltée par une caméra.

#### **2.4.2 TEM en mode diffraction**

Après l'utilisation du mode imagerie, le deuxième mode le plus utilisé est le mode en diffraction. L'objectif est d'obtenir un patron de diffraction d'un grain ou d'une particule individuelle ou d'un ensemble de structures dans l'échantillon et d'en déduire sa structure cristalline. Ceci implique que des expériences en diffraction peuvent être menées sur des cristaux de grosseur de l'ordre de quelques nanomètres. Les autres techniques en diffusion sont limitées à l'étude de diffraction sur des couches entières multi-cristallines ou sur poudre. Le point important est que la

longueur d'onde d'électrons accélérés dans un TEM est beaucoup plus courte que la radiation utilisée pour des expériences en diffraction des rayons X. Un avantage direct est que la sphère de Ewald est beaucoup plus grande et donc permet de mieux voir la distribution des points du réseau réciproque en 2 dimensions.

La géométrie d'une mesure de diffraction est présentée à la Fig. 9. Un faisceau parallèle d'électrons est incident sur le spécimen. Alors que les électrons traversent l'échantillon cristallin, ils sont diffractés à différents angles selon la condition de Bragg. Les électrons sortants passent à travers la lentille objective électromagnétique.

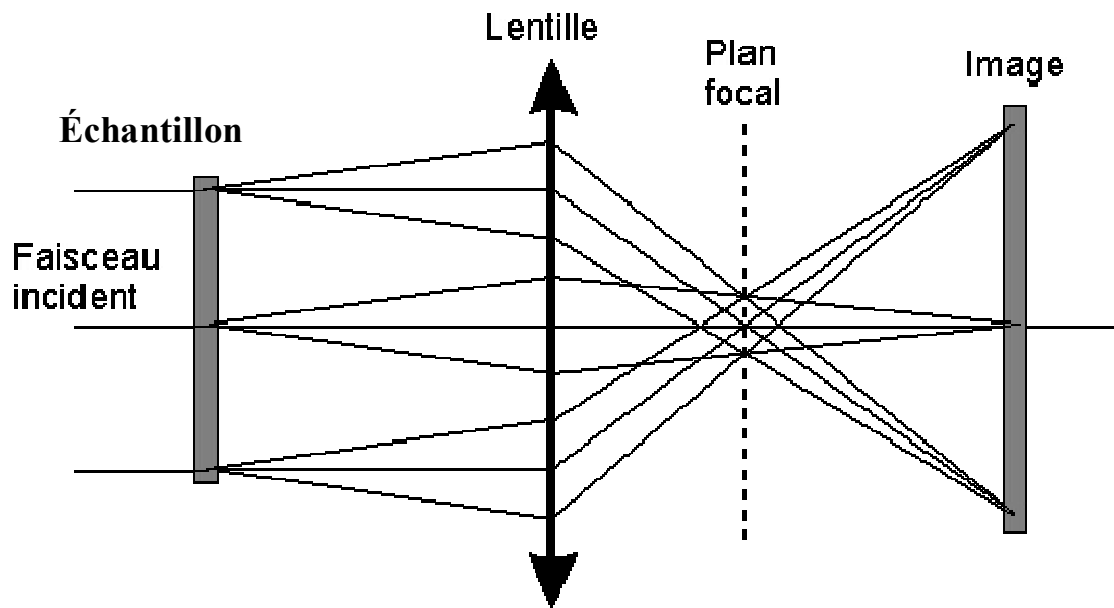


Fig. 9 - Schéma d'un faisceau parallèle d'électrons. Le plan de diffraction est localisé au plan focal arrière.<sup>[15]</sup>

Cette lentille collecte tous les électrons dispersés d'un point précis de l'échantillon et les envoie à un point précis sur l'écran fluorescent. La ligne pointillée représente le plan focal arrière du microscope et est l'endroit où se forme le diagramme de diffraction. En manipulant les lentilles magnétiques du microscope, le plan de diffraction peut être projeté sur l'écran remplaçant ainsi l'image. Un exemple d'un patron de diffraction est présenté à la Fig. 10.



Fig. 10 - Plan de diffraction d'un échantillon.

Le patron de diffraction et l'image sont reliés par une transformée de Fourier.

L'analyse de ces données est longue et dans plusieurs cas il est très difficile, voire impossible de déterminer les paramètres du réseau et les positions atomiques. C'est pour cette raison que nous aurons recours à la XRD. Cependant, dans de bonnes conditions expérimentales, on peut déterminer avec une marge d'erreur de moins de 0.1% les paramètres du réseau. En ce qui concerne le système NiSi, plusieurs phases

possèdent des paramètres de réseau semblables et il devient presque impossible de les distinguer au TEM. On note également qu'une image, dite en champ sombre, peut être formée à partir des électrons provenant de l'un ou l'autre des éléments du patron de diffraction. On pourra ainsi voir s'illuminer sur l'image les cristaux responsables de la présence des dits électrons du patron.

### **2.4.3 Préparation d'échantillons TEM**

Dans le présent mémoire, les échantillons ont été préparés suivant la séquence standard de carottage mécanique, tranchage et polissage des tranches jusqu'à une épaisseur approximative de 70  $\mu\text{m}$ . Une phase initiale d'amincissement mécanique a ensuite été réalisée en utilisant un Gatan Dimple Grinder réduisant l'épaisseur de la région centrale (1 mm de diamètre) des échantillons à 15  $\mu\text{m}$ . Finalement, les échantillons ont été amincis jusqu'à transparence électronique dans un Precision Ion Polishing System (PIPS) utilisant de Ar pur à 99.99% et une énergie de 5 keV à un angle d'incidence de 4°. Une ronde finale de 5 minutes à 3 keV a été conduite afin d'enlever au maximum les dommages causés par l'implantation lors de l'étape à 5 keV. Bien que cette préparation puisse affecter la microstructure de l'échantillon, il reste que la profondeur de pulvérisation ne représente qu'une petite fraction de l'épaisseur de l'échantillon. Les images de microscopie électronique en transmission (TEM) en coupe ont été prises sur un microscope JEOL-2100 à une tension d'accélération de 200 kV.

### **3 Revue de la littérature : Séquence de réaction du système Ni-Si en couches minces**

Tel que mentionné à la section 1.2, des études ont révélé que la séquence de phases du système Ni-Si contient neuf phases au total. Cette découverte a demandé beaucoup de temps, car dans la majorité des cas, des phases riches en nickel ne se forment pas.<sup>[16]</sup> Dans le présent chapitre, nous décrirons la séquence de formation des phases du système Ni-Si. Elle nous permettra de mieux comprendre les résultats présentés au chapitre 4. Le chapitre est divisé en deux sections. La première présente une analyse progressive de la réaction d'une couche mince de Ni qui réagit sur du silicium cristallin. Nous montrerons comment les différentes méthodes de caractérisations sont utilisées pour identifier les phases. Dans la seconde section, nous présenterons la théorie commune de la réaction des couches minces de nickel sur du silicium amorphe.

#### **3.1 Réaction en couche mince du Ni sur Si cristallin**

En déposant une couche mince de nickel sur un substrat de Si et en procédant à un recuit, on provoque la formation de siliciures de nickel ( $\text{Ni}_x\text{Si}_y$ ) lors d'une réaction en phase solide. Le Tab. I est un sommaire de la composition et des structures cristallines des neuf phases pouvant exister durant la réaction du système Ni-Si.<sup>[17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]</sup> Un consensus général dans la littérature convient que la

séquence suivante se produit. Le  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si et dans certains cas le  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si apparaissent autour de 200°C, suivis du NiSi qui se forme entre 300°C et 400°C et se termine avec la phase finale, le NiSi<sub>2</sub>, vers les 750°C pour qu'au total 3 des 9 phases intermédiaires indiquées dans le Tab. I ne se forment jamais.

Composé Nom	Stabilité Temp. de la pièce	Composition (%Si)	Cristal Structure	Prototype	Param. Lattice (Å)
Ni	Stable	0-15	FCC	FM3m	a=3.81
$\beta$ 1-Ni <sub>3</sub> Si	-	22-25	FCC	FM3m	a=3.85
$\gamma$ -Ni <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> (Ni <sub>31</sub> Si <sub>12</sub> )	-	28.5	Hexagonal	-	a=6.661, c=12.227
$\delta$ -Ni <sub>2</sub> Si	Stable	33	Orthorhombic Pnma	PbCl <sub>2</sub>	a=4.99, b=3.72, c=7.06
$\nu(\theta)$ -Ni <sub>2</sub> Si	Stable	33-42	Hexagonal	Ni <sub>2</sub> In	a=3.81, c=4.89
$\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	-	39-41	Orthorhombic Cmc1	-	a=5.23, b=3.26, c=5.66
NiSi	Stable	50	Orthorhombic Pnma	MnP	a=5.233, b=3.258, c=5.659
$\alpha$ -NiSi <sub>2</sub>	Stable	66	FCC FM3m	CaF <sub>2</sub>	a=5.41
Si	Stable	100	FCC FM3m	-	a=5.43

Tab. I - Composition et structure cristallitique des phases du système Ni-Si. [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23].

Pour mieux comprendre la séquence, nous allons présenter une analyse des réactions en phase solide du système Ni/Si : celle-ci est tirée des travaux de C.Coia.<sup>[8]</sup> Trois échantillons de 10 nm de nickel déposés sur du c-Si(001) sur isolant ont été analysés par diffraction des rayons X pendant une rampe linéaire de recuit à 3°C/s. Ils ont été analysés à des angles  $2\theta$  centrés à 29°, 42° et 55°, tels que présentés à la Fig. 11 (a)-(c). Chaque balayage possède sa propre échelle d'intensité de diffraction au logarithme de troisième ordre expliqué à la section 2.2.1 (les niveaux clairs et



sombres représentent une intensité haute et basse respectivement). La Fig. 11 (d) représente le signal de diffusion de lumière et la résistance normalisée mesurée *in situ* pendant les balayages XRD. Ces données sont présentées sur la même échelle de température. La courbe de résistance est importante, car elle peut révéler les changements micro structuraux d'une couche. En examinant la Fig. 11, on distingue la formation des différentes phases. Le pic de Ni est observé à un angle  $2\theta$  de  $52.1^\circ$  et à une température de  $100^\circ\text{C}$ . À la Fig. 11 (d), on voit que la résistance augmente en fonction de la température, alors que le nickel est chauffé de  $100$  à  $200^\circ\text{C}$ . La pente de la courbe comporte un épaulement vers les  $225^\circ\text{C}$ , alors qu'on observe les premiers pics appartenant à la phase  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ , tels que prévus dans la séquence commune. La nouvelle pente est fonction du coefficient thermique de résistance du  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ . La résistance continue d'augmenter jusqu'à environ  $280^\circ\text{C}$ , pendant que le Ni est complètement consommé. Arrivé à cette étape, le  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  est l'unique phase présente. En général, la germination de la couche de  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  est observée au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ . Il est cependant difficile de définir une température de formation car cela impliquerait une formation de la phase contrôlée par la germination. Or, le  $\text{Ni}_2\text{Si}$  croît suivant une cinétique contrôlée par la diffusion. Pour des phases dont la croissance n'est pas limitée par la germination, une température de formation définit habituellement une limite au-dessus de laquelle de grandes quantités de ce composé se forment dans des temps technologiquement pratiques.

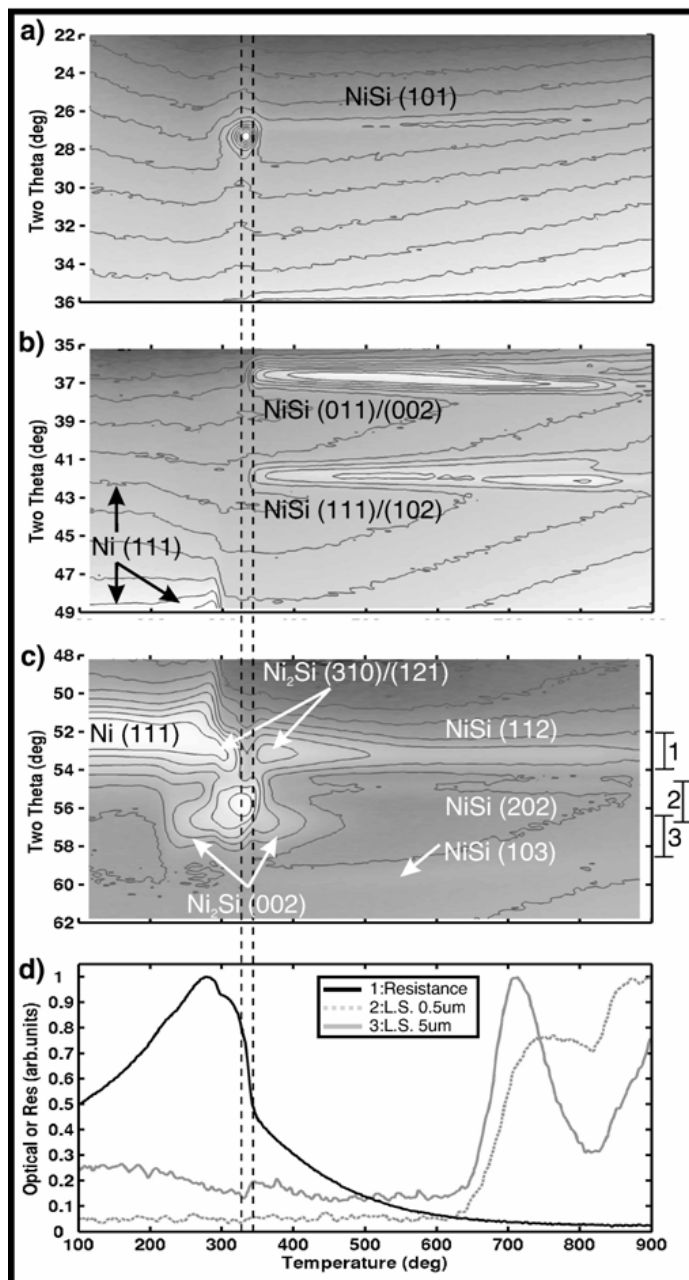


Fig. 11 - Spectre XRD résolue en temps de la réaction pendant un recuit en rampe de 3°C/s d'une couche de 10 nm de Ni sur c-Si(001) sur isolant. Les angles  $2\theta$  ont été centrés à (a) 27°, (b) 42°, et (c) 55°. En (d), on voit la courbe de résistance de surface lors de la même réaction. D'après C.Coia.<sup>[8]</sup>

La prochaine phase qui se forme est habituellement le NiSi. Dans ce cas-ci, à près de 315°C, on peut voir la formation d'un composé supplémentaire, diffractant à 27° et 56°, qui consomme lentement le  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Ceci est indiqué par la décroissance des intensités des pics (013)/(211) et (020) à 315°C. Le pic à 27° est faible, possédant une intensité de près de 4% du pic à 56°. Si on se réfère aux tables de données JCPDS,<sup>[24]</sup> on voit que la position de ces 2 pics peut être attribuée au Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> et NiSi. Plus loin nous montrons que ces pics non identifiés ne correspondent pas à ces 2 composés, mais bien à une phase métastable de Ni<sub>2</sub>Si hexagonale.

Pour l'instant, poursuivons la description de la réaction au-delà de 330 °C. Alors que le recuit continue, la formation du NiSi a lieu seulement après que le  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si ait complètement consommé le Ni déposé. Ceci est expliqué par le modèle de Gösele et Tu.<sup>[25]</sup> La couche initiale de Ni provoque un flux d'atomes de Ni important qui, une fois arrivé à l'interface siliciure/Si, cause une conversion systématique des grains de NiSi en  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Ainsi, toute germination du monosiliciure est impossible tant que la couche de Ni est présente. L'épaisseur de la couche de Ni déposée influence aussi la température exacte de formation du NiSi pouvant élever celle-ci à plus de 400°C.<sup>[26]</sup> En revenant à la Fig. 11, on voit clairement que le NiSi se forme à près de 335°C. Ses plans (011)/(002) et (111)/(102) ressortent avec une intensité croissante observée à la Fig. 11 (b). Au-dessus de 350°C, la courbe de résistance diminue continuellement, étant dominée par l'augmentation de la conductivité du substrat de Si. Elle continue de diminuer jusqu'à 650°C, alors qu'une augmentation drastique de la résistance est causée par l'agglomération du NiSi.

Nous avons mentionné qu'entre 315°C et 330°C, une phase supplémentaire apparaissait. Pour l'identifier, l'auteur C. Coia<sup>[8]</sup> a mesuré des figures de pôle sur un

échantillon de la même série, trempé à 330°C. La discussion de ce genre de figure nous permettra par la suite de comprendre plus facilement les résultats du chapitre 4. Les figures ont été prises sur des échantillons trempés à partir d'une température de 330°C. Ceci nous permet d'observer la phase non identifiée à son stade maximal d'évolution. Quant aux distances interplanaires, elles ont été choisies en fonction des angles où les phases sous investigation ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  et  $\text{NiSi}$ ) présentent des diffractions importantes. Les figures sont représentées à la Fig. 12.

À la Fig. 12 (a), un angle  $2\theta$  de  $56.1^\circ$  correspondant à une distance interplanaire  $d_{hkl} = 1.91 \text{ \AA}$  a été sélectionné. À cet angle, les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  (350) et  $\text{NiSi}(202)$  diffractent aux positions respectives  $\chi = 55.8^\circ$  et  $\chi = 86.4^\circ$ . Pour la Fig. 12 (b), la distance interplanaire choisie  $d_{hkl} = 2.03 \text{ \AA}$  correspond à un angle de  $52.5^\circ$  et les phases  $\text{Ni}_3\text{Si}_2(600)$  et  $\text{NiSi}(210)$  diffractent normalement aux positions  $\chi = 62^\circ$  et  $\chi = 55.4^\circ$  respectivement. En analysant la Fig. 12 (a), nous voyons quatre points intenses symétriques et un anneau centré à  $\chi = 59^\circ$  se propageant de  $\chi = 55^\circ$  à  $63^\circ$ . Les quatre points symétriques sont attribués au substrat de Si dont les plans (220) présentent une forte diffraction à cet angle. L'anneau centré à  $\chi = 59^\circ$  par contre, ne peut provenir du  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ou  $\text{NiSi}$  car aucune donnée ne suggère une diffraction près de  $\chi = 59^\circ$ . On peut observer aussi des arcs de cercle de faible intensité aux extrémités de la figure. Ceci provient du  $\text{NiSi}$  qui croît de façon axiotaxiale (les plans de  $\text{NiSi}$  et du silicium s'alignent de façon unidimensionnelle) à l'interface du substrat de Si.<sup>[27]</sup>

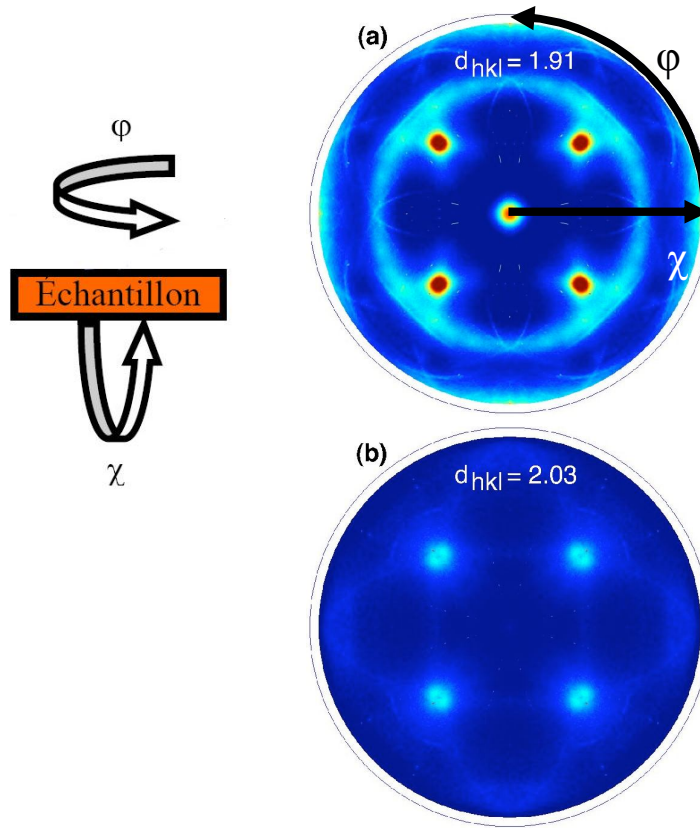


Fig. 12 - Figures de pôle prises à partir d'un échantillon de 10 nm de Ni déposé sur c-Si(001) sur isolant, recuit en rampe de 3°C/s et trempé à 330°C (lignes pointillées dans la figure 11). Des angles  $\theta$  correspondant à des espacements interplanaires de (a)  $d_{hkl} = 1.91 \text{ \AA}$  et (b)  $d_{hkl} = 2.03 \text{ \AA}$  ont été considérés. Adapté de C.Coia.<sup>[8]</sup>

À la Fig. 12 (b), les 4 points symétriques sont plus faibles en raison de l'éloignement de la condition de Bragg pour ces pics. Cette figure permet d'éliminer avec certitude la phase  $\text{Ni}_3\text{Si}_2(600)$ , car si elle était présente, sa diffraction serait immanquable sur cette figure. Si on regarde les autres phases du Tab. I, la seule phase qui pourrait correspondre aux résultats des figures de pôle est la phase hexagonale  $\text{Ni}_2\text{Si}(110)$ , nommée  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ . Pour confirmer cette phase, C.Coia<sup>[8]</sup> a pris des mesures TEM à

haute résolution sur des échantillons nominalemt identiques, mais cette fois recuits de façon isotherme à basse température.

L'utilisation de la méthode de recuit isotherme consiste à chauffer un échantillon et à le maintenir à une température critique et par la suite à le tremper rapidement. Cette méthode est très efficace pour ralentir une réaction choisie et observer son évolution sur un temps plus long, considérant les courts intervalles de température sur lesquels certains pics de la Fig. 11 apparaissent. À la Fig. 13, nous présentons des mesures TEM à haute résolution prises sur différentes régions d'un échantillon de la même série suite à un recuit isotherme à une température de 260°C et trempé après 700 secondes. Sur chaque image un grain ou une région d'intérêt continue (identifiée par un cercle blanc) est sélectionné ainsi que son patron de diffraction correspondant.

En examinant les images de la Fig. 13 (a)-(c), nous voyons que l'échantillon est composé de 2 couches superposées sur le substrat de Si. La couche de surface est composée de plusieurs petits grains caractérisés par des formes sombres. La deuxième couche est continue et uniforme et possède une rugosité à l'interface du substrat. Le contraste de la seconde couche suggère qu'elle est amorphe ou hautement orientée. Les patrons de diffractions (d)-(f) sont obtenus à l'endroit indiqué par un cercle blanc dans l'image TEM située à leur gauche. L'analyse de la Fig. 13 (d) identifie un angle approximatif de 73° entre les plans (102) et (-102) qui correspond à des grains de  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si(010). La Fig. 13 (e) identifie des grains de  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si(110). Ceci confirme que ces deux phases co-existent dans la couche de surface. La seconde couche s'est révélée être du NiSi(-120). Nous verrons les détails plus loin dans ce chapitre.

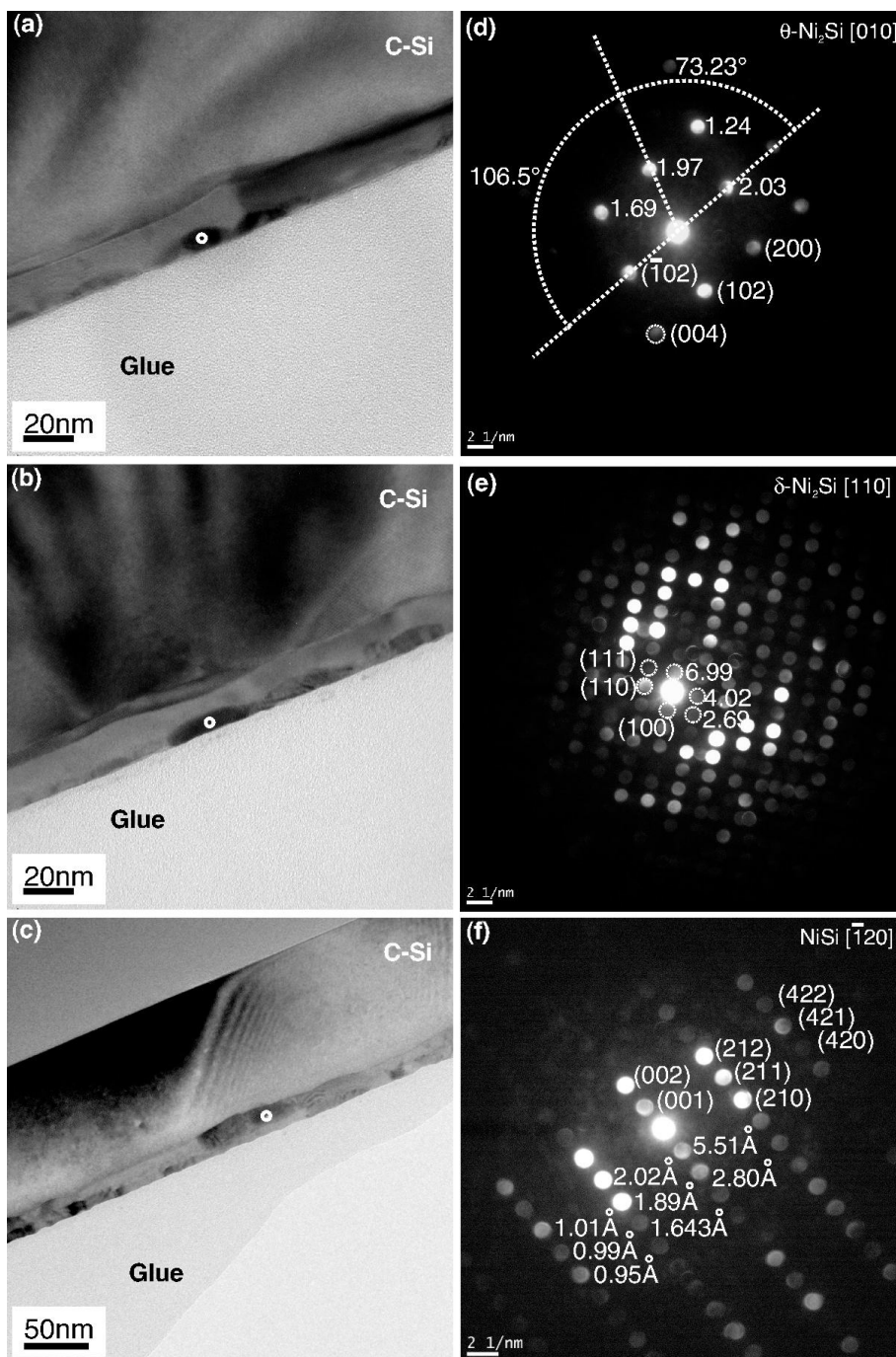


Fig. 13 - Image TEM en champ clair (a)-(c) avec faisceau d'électrons de diffraction (EBSD) acquis sur les points indiqués par des cercles blancs (d)-(f) prise à des positions différentes. Les figures TEM ont été prises avec le faisceau d'électrons parallèle aux axes des patrons de diffractions. Mesures de C.Coia.<sup>[8]</sup>

Le passage de la phase  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si dans le système Ni-Si est maintenant confirmé suivi de la phase NiSi. Le NiSi est stable pour un intervalle de température allant de 350 à 650°C. Au-delà, le NiSi<sub>2</sub> est la phase finale et est la seule à rester en équilibre avec du Si. Une température minimum de 700°C est nécessaire pour observer sa formation. Cependant, elle est accompagnée d'un phénomène d'agglomération et d'une augmentation de la résistance de surface.<sup>[28]</sup> Maintenant que la séquence de phase de l'échantillon a été déterminée, elle est représentée à la Fig. 14 (b) et est comparée à la séquence commune (a).

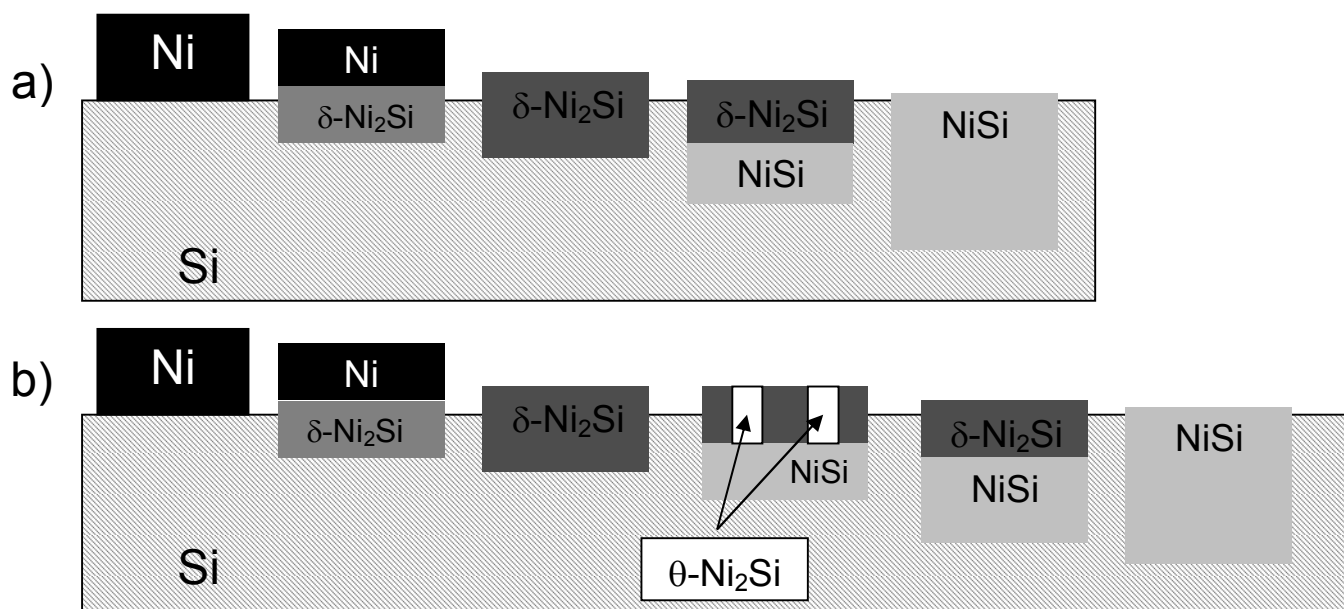


Fig. 14 - a) Représentation schématique de la séquence observée pendant une rampe -  
b) séquence observée pendant la réaction de couche de 10 nm de Ni sur SOI(001)  
pendant une rampe suivie d'un recuit isotherme. Image de C.Coia.<sup>[8]</sup>

Comme nous pouvons le constater, il y a une étape supplémentaire où le  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si et  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si coexistent pour former une couche. Cette couche est ensuite lentement consommée par le NiSi jusqu'à ce que le NiSi atteigne sa stabilité.



Le NiSi, composé de moindre résistivité, est la phase d'intérêt pour la technologie MOSFET. Sa formation à relativement basse température par rapport à la phase CoSi<sub>2</sub>, qui a lieu vers les 650°C, permet une réduction du budget thermique, c'est-à-dire de l'élévation en température et de la durée des recuits qui peuvent affecter les autres structures et matériaux déjà fabriqués. Contrôler la stabilité du NiSi, ou son intervalle de température de formation, est devenu très attrayant pour l'industrie et donc, nous avons entrepris des recherches dans cette direction. Notre groupe s'est proposé de vérifier l'effet de l'endommagement du c-Si par faisceau d'ions sur la séquence de formation du NiSi.

### **3.2 Réaction de couche mince de Ni sur Si amorphisé**

En endommageant du c-Si par faisceau d'ions, on crée des défauts dans lesquels les atomes sont déplacés et les angles de liaison entre les atomes de Si sont distordus et pour lesquels l'énergie de liaison n'est pas minimisée. En faisant un recuit thermique, on pousse le Si endommagé à se relaxer et éventuellement à retrouver sa structure initiale. Ceci cause un relâchement de l'énergie qui était emmagasinée dans le dommage. Il est alors possible d'utiliser cette énergie dans la formation d'un composé lors d'une réaction en phase solide.<sup>[29]</sup> Les effets dus à un tel endommagement du substrat sont nombreux. En voici un aperçu.

Selon Clevenger et coll.<sup>[30]</sup>, il y a 3 étapes distinctes avant la formation du premier composé lors de réactions entre des couches minces de nickel et un substrat de silicium amorphisé (a-Si). La première consiste en la croissance d'une couche de siliciure de nickel amorphe (a-NiSi) à l'interface Ni/Si. La seconde comprend la

germination et croissance latérale du  $\text{Ni}_2\text{Si}$  cristallin dans le siliciure amorphe. La séquence se termine avec l'épaississement unidimensionnel de la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  cristalline dans le Ni à partir de l'interface Ni/a- $\text{NiSi}$  après la coalescence des grains tel que montré à la Fig 15. Une fois que la couche a- $\text{NiSi}$  a atteint une épaisseur critique, la couche de  $\text{Ni}_2\text{Si}$  poly-cristalline commence à germer à l'interface Ni/a- $\text{NiSi}$ . La couche a- $\text{NiSi}$  a une composition approximative de 50 à 60% de Ni et croît rapidement comparativement au  $\text{Ni}_2\text{Si}$  cristallin.<sup>[31]</sup>

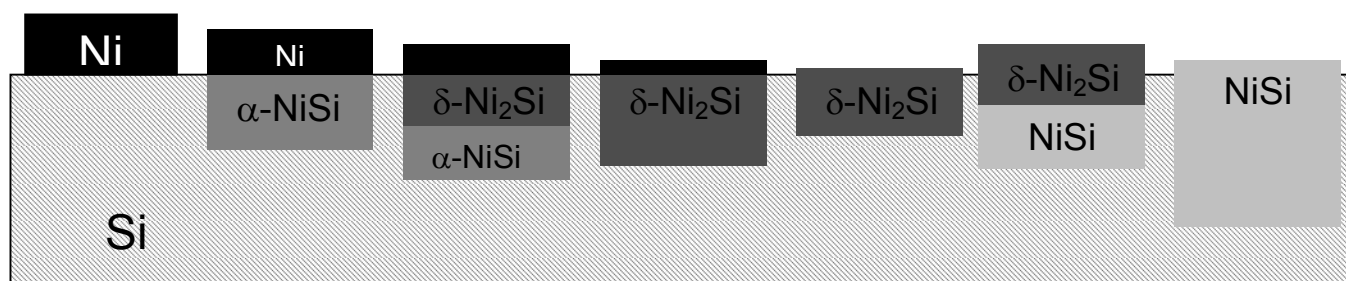


Fig. 15 - Représentation schématique de la séquence de phase observée pendant la réaction de couche de 10 nm de Ni sur a-Si.

À ce stade, plusieurs facteurs affectent la croissance des siliciures. Par exemple, les siliciures amorphes et poly-cristallins croissent simultanément ou en séquence dépendamment des épaisseurs initiales de Ni et Si déposées. Il est très difficile de définir une température exacte de formation des différents composés, car tel que démontré par Clavenger et coll.<sup>[32]</sup> en changeant l'épaisseur initiale de la couche de Ni déposé on affecte grandement la température de formation du  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Également, la germination de la phase cristalline est ralentie si la couche mince de Ni a subi un recuit à basse température. Une fois tout le Ni utilisé, le  $\text{NiSi}$  commence à croître à l'interface  $\text{Ni}_2\text{Si}$ /a- $\text{NiSi}$ . Finalement, on voit l'apparition du  $\text{NiSi}_2$  entre 350 et 425°C.<sup>[33]</sup>

Le problème avec cette théorie est qu'elle n'est pas toujours valide quand il s'agit de couche très mince de nickel de l'ordre de 5 nm. Des mesures de diffraction des rayons X synchrotrons (XRD) *in situ* pendant un recuit ont démontré que le degré d'amorphisation du substrat a un impact important sur la séquence de phases du système Ni-Si. En effet, celles-ci ont révélé la présence de plus d'une phase inconnue lors de la réaction de couches de 10 nm de Ni avec leur substrat de Si. Nous tenterons donc, au prochain chapitre, d'identifier ces phases en utilisant les méthodes d'analyses mentionnées au Chapitre 2.

## **4 Article sur la Réaction du Système Ni/Si : Séquence de formation de phase sur Si amorphisé**

Étude réalisée en collaboration avec :

P. Turcotte-Tremblay<sup>1</sup> : J'ai effectué les observations TEM, incluant la préparation des échantillons, et les mesures RBS, incluant l'analyse des spectres grâce au logiciel SIMNRA. Discussion de l'interprétation des données XRD. J'ai également rédigé les premières versions du présent article et interagi étroitement avec mon directeur pour les dernières versions,

M. Guihard<sup>1</sup> : Mesures et interprétation des données XRD,

S. Gaudet<sup>2</sup> : Interprétation des données XRD,

M. Chicoine<sup>1</sup> : Aide pour la préparation des échantillons TEM, l'obtention des images et leur analyse,

P. Desjardins<sup>2</sup> : Discussion de l'interprétation des données XRD,

C. Lavoie<sup>3</sup> : Discussion de l'interprétation des données XRD,

F. Schiettekatte<sup>1</sup> : Interprétation des données XRD et aide pour la rédaction des versions finales du présent article.

<sup>1</sup>Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Canada

<sup>2</sup>Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada

<sup>3</sup> IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, USA

## Résumé en Français

La séquence de phase d'une couche mince de Ni (10 nm) réagissant avec du silicium amorphisé par implantation ionique (a-Si) est étudiée. Du Ni est déposé sur plusieurs échantillons par pulvérisation cathodique. Ces échantillons sont alors clivés en morceaux et mis de côté pour une période de quelques minutes à plusieurs heures avant d'observer leur réaction au cours d'un recuit en rampe à 3°C/s par mesure *in situ* de diffraction des rayons X résolue en temps (TR-XRD). Sur certains morceaux la réaction est trempée à des températures critiques s'étendant de 256°C à 575°C. Ceci nous permettra d'identifier les phases ainsi que leur microstructure par figure de pôle, spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) et microscopie électronique en transmission (TEM). Deux séquences de phase différentes sont observées. Dans un premier cas la réaction commence par la formation de  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, quoiqu'une couche apparemment composée de NiSi amorphe est présente en surface à 256°C. Cette phase est transformée en un mélange riche en Si de  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si et NiSi, le NiSi étant la seule phase détectable à 351°C. Par la suite le NiSi se transforme en NiSi<sub>2</sub> et est la seule phase restante à 466°C. Mais, approximativement la moitié des morceaux clivés apparemment distribués de façon aléatoire parmi les échantillons ont une séquence de phase différente. Dans ces cas, le Ni et Si semblent avoir réagi spontanément et un mélange de  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si et NiSi est observé au début du balayage de température. La phase  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si a une orientation préférentielle (110) des grains avec une distribution désorientée de  $\sim 10^\circ$  FWHM, tandis que la phase NiSi semble croître sur le patron offert par la phase  $\theta$ . Ce mélange se transforme en NiSi approximativement à 320°C. Le reste de la séquence est la même que pour les

échantillons n'ayant pas réagi spontanément. L'occurrence d'une telle réaction spontanée est provisoirement attribuée à une réaction explosive entre le Ni et le Si amorphe créée par le clivage.

## Thin film Ni-Si solid state reactions : Phase formation sequence on amorphized Si

P. Turcotte-Tremblay<sup>1</sup>, M. Guihard<sup>1</sup>, S. Gaudet<sup>2</sup>, M. Chicoine<sup>1</sup>, P. Desjardins<sup>2</sup>, C. Lavoie<sup>3</sup>, F. Schiettekatte<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Département de physique, Université de Montréal, Montréal, Canada*

<sup>2</sup> *Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada*

<sup>3</sup> *IBM T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York, USA*

### Abstract

The phase sequence of a thin film of Ni (10 nm) reacting with silicon amorphized by ion implantation (a-Si) is investigated. Ni is deposited on several samples by magnetron sputtering, and pieces are cleaved out of these samples a few minutes to a few hours before monitoring the reaction during ramp-anneals at 3°C/s by *in situ* time-resolved X-ray diffraction (TR-XRD). On some pieces, the silicidation reaction is quenched at critical temperatures, ranging from 256 to 575°C, in order to further identify the phases and determine the microstructure by pole figure analysis, Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), and Transmission Electron Microscopy (TEM). Two different sequences are observed. In one case, the reaction start by the formation of  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, although a layer apparently consisting of amorphous NiSi is present at the surface at 256°C. The phase is transformed into a mixture of Si-rich  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi, the later being the only detectable phase remaining at 351°C. NiSi then transforms in NiSi<sub>2</sub>, the only remaining phase at 466°C. But approximately half of the pieces, apparently randomly distributed among the samples, feature an alternate phase sequence. In these cases, the Ni and Si seem to have spontaneously reacted and a mixture of  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi is observed from the

start of the temperature scan. The former phase has a (110) preferential orientation with a misorientation distribution of  $\sim 10^\circ$  FWHM, while the later seems to grow on the template offered by the  $\theta$  phase. This mixture transforms into NiSi at about  $320^\circ\text{C}$ . The rest of the phase sequence is the same as for non reacted sample. The occurrence of such a spontaneous reaction is tentatively attributed to an explosive reaction between Ni and a-Si resulting from cleaving.



## 4.1 Introduction

Currently, nickel monosilicide (NiSi) is the leading material used by the microelectronic industry for metal-to-semiconductor contacts in CMOS devices. Compared to cobalt disilicide, the use of Ni has been shown to permit reducing Si consumption during formation, obtaining films with lower resistivity, and reducing the silicide formation temperature [34]. The addition of impurities such as Pt [35] enables one to improve the thermal stability of the layers.

The growing demand for NiSi and the continuously reducing feature sizes prompt for a better understanding of the thermally-induced reaction of Ni with Si during the formation of the NiSi phase. The phase formation sequence, mechanisms, and kinetics during the thermally-induced reaction of a thin Ni layer with Si are complex. [36] The Ni-Si system possesses six phases that are stable at room temperature (RT): the metal-rich phases ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ,  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ , and  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ), the monosilicide (NiSi) and the disilicide ( $\text{NiSi}_2$ ), while three additional equilibrium phases have been identified at higher temperatures. Following recent clarifications, [37] thin film reactions of this system are reported to result first in the formation of orthorhombic  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ , which decomposes into Si-rich hexagonal  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ , a thermodynamically metastable phase able to appear as a result of texture inheritance. This phase eventually decompose itself back into  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  as axiotaxial NiSi forms, the latter appearing when the Ni layer is completely consumed. The final phase,  $\text{NiSi}_2$ , forms around  $850^\circ\text{C}$  [38].

We recently explored the possibility to control NiSi formation by introducing implantation damage on the c-Si [39]. Providing in this way extra free energy to the

reaction may help forming NiSi at lower temperatures, therefore reducing the thermal budget. *In situ* time-resolved X-ray diffraction (TR-XRD) experiments revealed a damage threshold above which the phase sequence is drastically changed compared to that on c-Si: The Ni is consumed by the formation of  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si but this phase disappears quickly to form a phase that remained to be identified, and NiSi forms directly and rapidly from this phase. The objective of the present paper is to formally identify this intermediate phase, and provide structural information about the phase sequence and grain formation of thin (10 nm) Ni layer reacting with Si amorphized by ion implantation (a-Si). It will be shown that the intermediate phase is indeed Si-rich  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Furthermore, it is observed that part of the samples react spontaneously to form a mixture containing NiSi and  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si, and results in the formation of NiSi at somewhat lower temperature than usually observed on c-Si.

## 4.2 Experiment

Silicon on insulator (SOI) samples with a Si (001) device layer of  $115 \pm 15$  nm and an oxide layer  $150 \pm 30$  nm thick were sequentially implanted with 30 keV <sup>28</sup>Si ions using a 1.7 MV Tandetron accelerator operated in accel–decel mode, and with 60 keV <sup>28</sup>Si using a 100 kV ion implanter, both equipped with a negative ion sputtering source. Implantation fluence was  $1\text{--}3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. The sample holder was cooled with liquid nitrogen and surrounded by a negatively biased Faraday cage. After implantation, the samples were brought to room temperature (RT) but were not further annealed. Hence, the amorphized Si layer is in a partially relaxed state characterised by a relatively high free energy [<sup>40</sup>].

All substrates were etched in a 1% HF solution prior to film deposition. Ni films, 10 nm thick, were deposited by magnetron sputtering. The samples were then cleaved into 9 pieces. The different pieces were ramp-annealed at 3°C/s in a purified He atmosphere using the while the phase formation was monitored by TR-XRD. Measurements were performed at the X20C beamline of the National Synchrotron Light Source (NSLS) of the Brookhaven National Laboratory at a wavelength of 1.797 Å ( $\Delta\lambda \approx 0.03$  Å). On some pieces, the silicidation reaction was quenched at critical temperatures of 256, 295, 351, 466 and 575°C in order to precisely identify the phases and determine their texture. Following these quenches, pole figures measurements were obtained at RT using the XRD setup of the X6B line of the NSLS at a wavelength of 1.0507 Å. Continuous array of pole figures were obtained between interplanar spacings  $d = 1.7$  Å and 4 Å. A detailed description of the method can be found elsewhere [<sup>5</sup>,<sup>41</sup>].

Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) images were recorded on a JEOL-2100 microscope at an acceleration voltage of 200 kV. Samples were prepared by dimpling of 70 µm thick disks to ~10 µm followed ion milling using a double ion polishing system with 3 keV Ar ion until electron transparency is reached.

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) analyses were performed on the different pieces using He ions at 2.025 MeV with the 1.7 MV Tandetron. Spectra were acquired with samples tilted at 7° to avoid channelling and at grazing incidence (70°) to improve the depth resolution. The scattered ions were collected at an angle of

10° from the beam. Multi-layer stacks were simulated using SIMNRA [42] and Corteo [43] software packages where SRIM2008 stopping power data [44] were used. On the basis of the layer structure and the thicknesses provided by TEM investigation, including their roughness, compositions providing the best fit were determined for all samples.

### 4.3 Results

Figure 16 shows TR-XRD measurements acquired during ramp-anneals of unimplanted (a) and implanted (b-c) samples. The contour plots indicate the diffracted intensity as a function of the diffraction angle and temperature. Figure 16 (a) presents the typical and now well-documented [36, 38] phase formation sequence for the Ni–Si system with 10 nm of Ni. At 290°C, Ni has started to react resulting in the growth of the orthorhombic  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si phase ( $a = 7.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.99 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.72 \text{ \AA}$ , space group: Pbnm [45]). The later is evidenced by the (301) and (002) reflections of its orthorhombic crystal structure around 54° and 57.5°, respectively. Next, centered at 56.5° is an intense peak which, at 345°C, has recently been formally identified as coming from the hexagonal  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si phase [37] ( $a = 3.805 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.89 \text{ \AA}$ , space group: P6<sub>3</sub>/mmc [45]) with a composition range between that of Ni<sub>2</sub>Si and NiSi. No Ni phase remains at that temperature. As temperature increases, the orthorhombic Ni<sub>2</sub>Si phase reappears as revealed by the (112), (211)/(202), (103) diffraction peaks. It then transforms relatively slowly into NiSi ( $a = 5.233 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.258 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.659 \text{ \AA}$ , space group: Pnma [45]). The NiSi<sub>2</sub> phase ( $a = 5.416$ , space group: Fm3m [45]) appears usually only around 850°C.

In the case of amorphized samples, two different phase formation sequences are observed upon annealing: one that starts with unreacted Ni at the surface, the other with a layer containing a phase mixture where all Ni has already completely

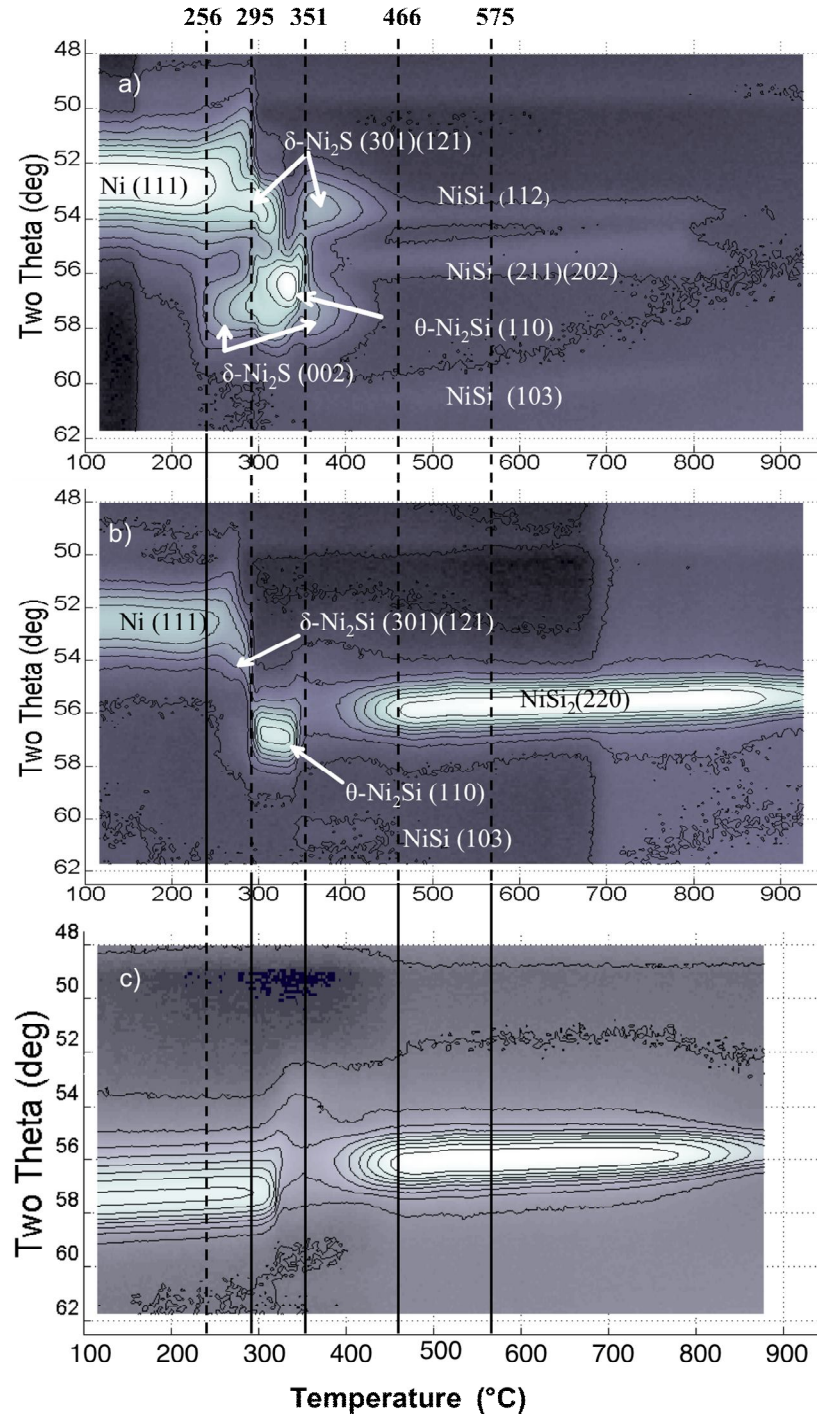


Fig. 16 - XRD intensity contour maps ( $\lambda = 0.1797\text{ nm}$ ) plotted as a function of annealing temperature  $T_a$  during a thermal ramp at  $3\text{ °C s}^{-1}$  in purified He for a 10-nm-thick Ni layer deposited on a SOI substrate Si(001). (a) Unimplanted sample. (b-c) samples implanted with 30 keV  $^{28}\text{Si}$  at a damage dose of  $3.0 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$

corresponding to a dpa of 4.5 and  $1.0 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> respectively. Vertical lines indicate temperatures at which samples were quenched for further characterization.

reacted. The two phase sequences are obtained from pieces from the same samples cleaved a few minutes prior to the ramp-anneal. This effect was observed consistently during three different measurement campaign spaced over a period of 18 months. About half of the pieces still featured a Ni layer while the other half had already reacted and it was not possible to identify beforehand which piece would have already reacted. Similar spontaneous reaction was also observed over long time scales (months) on unamorphized samples. [46]

Figure 16 (b) and (c) show these two phase sequences obtained from TR-XRD. In Fig. 16 (b), Ni is present at the beginning of the sequence, but amorphization affects significantly the phase sequence compared to Fig.16 (a). This change was shown to happen abruptly above a damage dose threshold of about 0.15 displacements per atom [39], that is, when the number of target atoms displaced during the implantation, as estimated with SRIM [44], represents 15% of the atoms in the implantation region. Such fluence is below amorphization, but corresponds to the fluence at which damage accumulation starts to be super-linear.

During this phase sequence, the Ni peak transforms into the  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si (301) and (002) peaks before an intense peak centred at 57° quickly appears at 290°C. More evidences for these phases identification are detailed below. Subsequently, a weak NiSi (103) peak is observed at 61° as well as the (011)/(002) peak at 37° (not shown). Its temperature range is shorten between 350°C and 450°C, a short range compared

what is observed on c-Si. Finally an intense peak centered at  $56.1^\circ$ , with its formation starting at  $390^\circ\text{C}$ , can be attributed to  $\text{NiSi}_2$  or c-Si as we will see below.

Alternatively, a randomly distributed fraction of the pieces cleaved out of the samples and measured during three different measurement campaigns presented a different phase sequence at low temperature. The Ni (111) phase previously observed at  $53^\circ$  in Fig. 16 (a) and (b) is replaced by a phase diffracting initially at  $57.5^\circ$  at  $100^\circ\text{C}$  (the acquisition start) and slowly shifting to  $57.0^\circ$  as the temperature reaches  $320^\circ\text{C}$ . As we will see below, this phase is the same as the one appearing at  $57^\circ$  between  $280^\circ\text{C}$  and  $350^\circ\text{C}$  in Fig. 16 (b). This phase transforms rapidly into  $\text{NiSi}$  at  $320^\circ\text{C}$ , a relatively low temperature compared to the one at which  $\text{NiSi}$  has finished forming when Ni reacts with c-Si. Above  $350^\circ\text{C}$ , the phase sequence appears to be the same in both amorphized samples:  $\text{NiSi}$  transforms into  $\text{NiSi}_2$  at a temperature  $400^\circ\text{C}$  lower than for Ni deposited on c-Si.

In order to have a better insight into the phase formation sequence upon annealing, we carried out structural and compositional analysis on samples quenched at the temperatures indicated by vertical lines in Fig. 16. It is worth mentioning that TR-XRD data acquired during the quenches indicate no significant evolution of the phases, so these samples actually represent the state of the phase sequence at these temperatures.



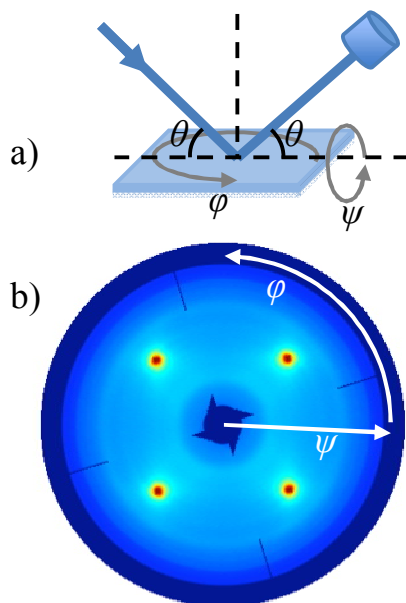


Fig. 17 - a) Schematic representation of a diffraction experiment with the beam and detector placed at an angle  $\theta$  from the surface, and defining the sample tilt angle  $\psi$  and rotation angle  $\phi$ . b) Example of pole figure showing the diffracted intensity at  $2\theta = 31.0^\circ$  (interplanar spacing  $d = 1.96 \text{ \AA}$ ) as a function of  $\psi$  and  $\phi$ , here for a 10 nm Ni film quenched at  $295^\circ\text{C}$  during its reaction with c-Si(001).

XRD pole figures were acquired in order to identify the phases present in each quenched sample. A schematic of a pole figure measurement setup is shown in Fig. 17 (a) in which the sample tilt ( $\psi$ ) and rotation ( $\phi$ ) angles are identified. Figure 17 (b) shows an example of pole figure for  $2\theta = 31.0^\circ$  as a function of  $\psi$  and  $\phi$ , from the sample quenched at  $295^\circ\text{C}$ . Depending on the value of  $2\theta$ , pole figures were acquired over a range of  $\psi$  from about  $15^\circ$  to  $60^\circ$ - $80^\circ$ .  $\phi$  values cover a range of  $\sim 100^\circ$  but in Fig. 17 (b), the acquired pole figure is replotted at  $90^\circ$  intervals of  $\phi$  in order to better appreciate symmetrical features. A detailed method for deducing phases, textures and orientations from pole figures is presented in Ref. 37. Here, the peaks originating

from the (220) planes of the Si substrate clearly appear on that figure, which intense diffraction often results in a background even at  $2\theta$  angles away from diffracting values. Still, rings are visible, corresponding to a phase featuring a fiber texture that will be identified below.

Actually, except for the peaks due to the Si substrates, all noticeable features appearing in the pole figures are circular and centered at  $\psi = 0$ . This is expected since reactions are occurring on a-Si: no epitaxial or axiotaxial structure can be inherited as long as a-Si is present. The system can therefore only adopt random or fibre textures, or some preferential orientations in-between. In order to make these features appearing more clearly, the pole figures were integrated in  $\varphi$ , and the resulting intensity is plotted as a function of  $\psi$  and the interplanar spacing  $d = \lambda/2 \sin \theta$  in Fig. 18 for the different quenches obtained from spontaneously reacted samples. Each vertical slice in Fig. 18 is therefore a pole figure as in the example of Fig. 17(b), integrated in  $\varphi$ .

Such figure makes easier a formal identification of the different phases based on the relative tilt angle between its planes. Moreover, it shows how well-oriented is a phase compared to the surface normal or substrate by considering how much spread is observed in  $\psi$  for a series of peaks belonging to the same phase. A phase consisting of randomly oriented crystallites would appear as a set of vertical lines on this graph, the planes having well defined  $d$ -spacings but any orientation in  $\psi$ .

In Fig. 18, peaks are indexed with symbols (circles or squares) for which the area is proportional to the relative theoretical intensity of a peak considering their form factor. The theoretical intensity does not, however, considers other factors such

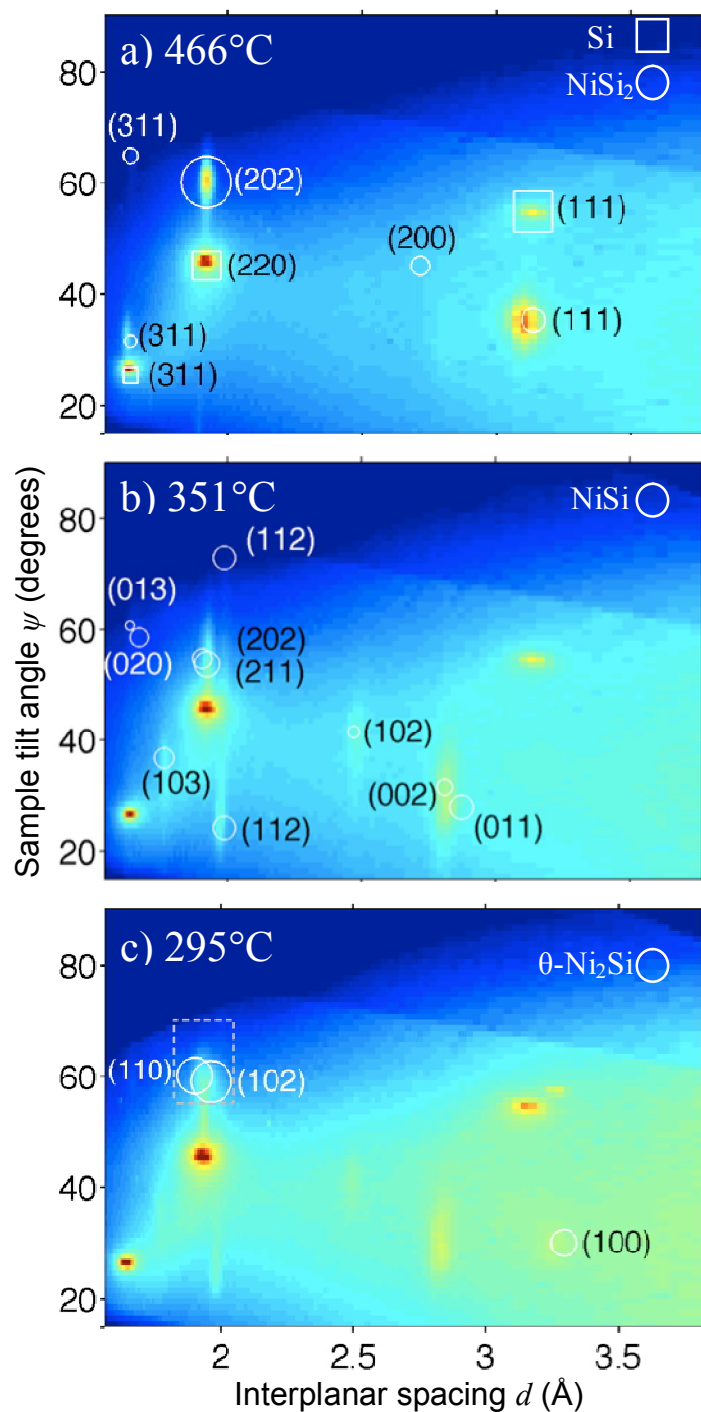


Fig. 18 - Diffracted intensity (logarithmic color scale) integrated over the sample rotation angle  $\phi$  as a function of interplanar spacing  $d$  and sample tilt angle  $\psi$  for samples quenched at temperatures of (a) 466, (b) 351, and (c) 295 °C during a thermal ramp at 3 °C s<sup>-1</sup> in purified He for a 10-nm-thick Ni layer deposited on a SOI

substrate Si(001). The circles and squares indicate the most intense peaks, the marker area being proportional to the theoretical peak intensity considering a single phase. In (a) peaks from Si (squares) and NiSi<sub>2</sub> (circles) have been indexed assuming that these phases have their (100) and (220) planes parallel to the surface, respectively. (b) Peaks from NiSi are indexed assuming that its plane (0,4,11) is parallel to the surface. (c) Peaks from the hexagonal phase  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si are indexed assuming its (110) plane is parallel to the surface.

as tilt-dependent absorption, so they are only plotted as a guide to identify the most intense peaks expected to be observed for a given phase. Figure 18 (a) presents the diffracted intensity of the sample quenched at 466°C where the peaks corresponding to the Si substrate are identified by squares, considering that the (100) plane is parallel to the surface. The other peaks in this figure are observed at  $d$ -spacings very close to those of Si. A consistent indexing can be achieved by attributing these peaks to NiSi<sub>2</sub>, assuming that its (220) plane is parallel to the surface. A low intensity peak, (200), cannot be distinguished from the background, however.

The peaks attributed to NiSi<sub>2</sub> are elongated compared to those of Si. This results from the fact that while NiSi<sub>2</sub> has a fibre texture with a clear preferential orientation, it features a misorientation distribution of about 5° in FWHM from the (220) direction. (This value includes all other broadening contributions, such as detector angular resolution. The same estimate on a Si peak gives 2.4° in FWHM.) No other phases can be identified in this sample.

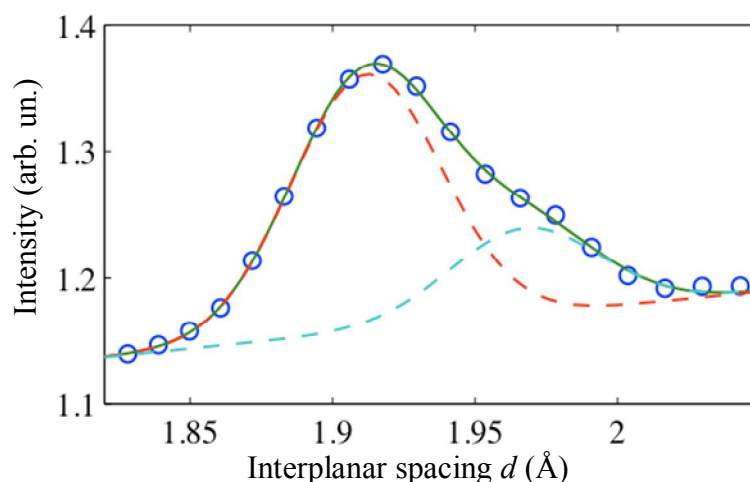


Fig. 19 - Diffracted intensity from sample quenched at 295°C as a function of  $d$ -spacing, integrated in  $\phi$  and over a  $\psi$  ranged from 55° to 70°, as represented by the dashed rectangle in Fig. 18 (c). The data (circles) are fitted by the sum of two Gaussian peaks centered at  $1.912 \pm 0.001$  Å and  $1.967 \pm 0.002$  Å, respectively, with a standard deviation of  $0.026 \pm 0.001$  Å, on top of a linear background. Their intensity ratio for these two components is  $3.0 \pm 0.3$ .

In Fig. 18 (b), corresponding to the sample quenched at 351°C, the peaks from the Si substrate are still present but those from NiSi<sub>2</sub> could not be detected. (A weak spot is perhaps discernable where the strong NiSi<sub>2</sub>(111) peak was present in Fig. 18 (a).) However, a new series of peaks is visible, featuring a set of  $d$ -spacings consistent with the NiSi phase. The peaks were indexed assuming that the (0,4,11) plane is parallel to the surface. This is an unlikely, high-index plane for a preferential orientation but it should be outlined that the peaks are quite elongated, the (102) peak spanning 12° FWHM in  $\psi$ . Some of the other peaks span on an even longer interval,

the (112) peak apparently extending almost over the full detected  $\psi$  range. However, two equivalent crystalline orientations contribute to this peak, which may make it appear more elongated. This phase is therefore not very well oriented compared to NiSi<sub>2</sub> but is far from being randomly oriented.

The sample quenched at 295°C (Fig. 18 (c)) features the same peaks pertaining to the NiSi phase, but has additional peaks approximately located where the two main NiSi<sub>2</sub> peaks appeared in Fig. 18 (a). However, a closer look at the region surrounded by a dashed rectangle reveals that it contains two peaks. The integral of the peak over  $\psi$  ranging from 55° to 70°, reported in Fig. 19, shows that it indeed features two components, the data being well-fitted with two Gaussians centered at  $1.912 \pm 0.001$  Å and  $1.967 \pm 0.002$  Å. These positions are compatible with the (110) and (102) plane spacings of the hexagonal  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si phase, which are 1.9025 Å and 1.9635 Å, respectively, considering the previously mentioned tabulated values for the lattice parameters. This phase also has its (100) planes diffracting at  $d = 3.295$  Å, a value significantly different than that of NiSi<sub>2</sub>(111). The indexing in Fig. 18 (c) assumes that the hexagonal phase has its (110) plane parallel to the surface. Based on the (100) peak width,  $\psi$  spans  $10 \pm 1^\circ$  FWHM. The  $\theta$  phase therefore has a similar orientation distribution than the NiSi phase.

The sample quenched at 256°C (not shown) presents the same set of peaks, although they appear fainter. They are also wider in  $2\theta$ , an indication that grains are smaller at this temperature compared to 295°C.

It can be drawn from these XRD measurements that in samples which have already reacted before the ramp-anneal, both NiSi and  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si are present up to at least 295°C. NiSi is present in samples quenched at 256°C, 295°C and 351°C,

although TR-XRD confirms the presence of this NiSi phase only in the sample quenched at 351°C.

Among the differences between the phase sequence of these samples, which spontaneously reacted, and the phase sequence of Fig. 16 (b) is the presence of shoulders at the edges of the Ni signal when it disappears. Such a sample quenched at 256°C shows an XRD spectrum with small peaks at  $2\theta$  values of 26.6°, 30.5° and 32.7°. This can only be assigned to  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. For this reason, the wings developing on each side of the Ni peak of Fig. 16 (b) are assigned to the  $\delta$  phase when the peak vanishes. Regarding the texture of this film, a graph similar to Fig. 18 for this sample (not presented) shows very faint and broad spots associated with (002) and (121) reflections, tending to confirm the (301) preferred orientation of the  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si phase. But a random orientation cannot be excluded.

We now present, in Fig.20, TEM micrographs obtained from each quenched sample. They will be interpreted in the light of previously discussed pole figure analysis and complementary RBS analysis in order to get a better insight into the microstructure of the phases they contain. The TEM image of Fig. 20 (a) corresponds to a sample that did not react prior to the ramp-anneal. (sequence of Fig. 16 (b)) while all the others images correspond to samples that spontaneously reacted prior to the temperature scan (sequence of Fig. 16 (c)).

The darker area on Fig. 20(a) extends 16 nm deep with a surface roughness of 3 nm. A layer about 7 nm thick near the surface contains a few crystallites. According to XRD data, this sample contains  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si. Its RBS spectrum, Fig. 21(a), can be simulated by assuming that the 7 nm top layer contains Ni<sub>0.69±0.01</sub>Si<sub>0.31±0.02</sub> (as if it consists of a mixture of 93% Ni<sub>2</sub>Si and 7% Ni) while the rest of the layer consists of a

mixture of Ni with Si with a concentration ratio of 1:1. A simulation considering only  $\text{Ni}_2\text{Si}$  does not reproduce the experimental data. The Fourier transform of the TEM image of the top layer reveals patterns with a 0.20 nm periodicity oriented parallel to the surface within  $15^\circ$ . This is compatible with a  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  phase having its (301) plane oriented parallel to the surface, an orientation also observed by XRD. Part of the layer does not show apparent crystalline structure. It could correspond to amorphous nickel silicide (a-NiSi): Clevenger and Thompson showed that in a-Si/Ni reacting multilayers, a layer of a-NiSi about 5 nm forms at the interface between  $\text{Ni}_2\text{Si}$  and a-Si. It lasts for as long as the Ni is not completely consumed and then the  $\text{Ni}_2\text{Si}$  grows at the expense of the a-NiSi layer. [47] The layer present in our sample is, however, about two times thicker than the one described by these authors.

In Fig. 20 (b), an “already reacted” sample quenched at  $295^\circ\text{C}$  shows a 24 nm-thick layer containing several crystallites apparently randomly dispersed and oriented. Its Fourier transform shows an hexagonal pattern with a periodicity of 0.20 nm compatible with a  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}(110)$  preferential orientation. The RBS data acquired at grazing incidence (not shown) are well simulated by considering a surface layer 21 nm-thick with a thickness distribution of 6 nm and a composition of  $\text{Ni}_{0.491\pm0.005}\text{Si}_{0.51\pm0.02}$ . This is consistent with the observation of NiSi and Si-rich  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$  in Fig. 18 (c). Rings in its pole figures indicate that these phases have a fibre texture, although not very well oriented, as mentioned previously.



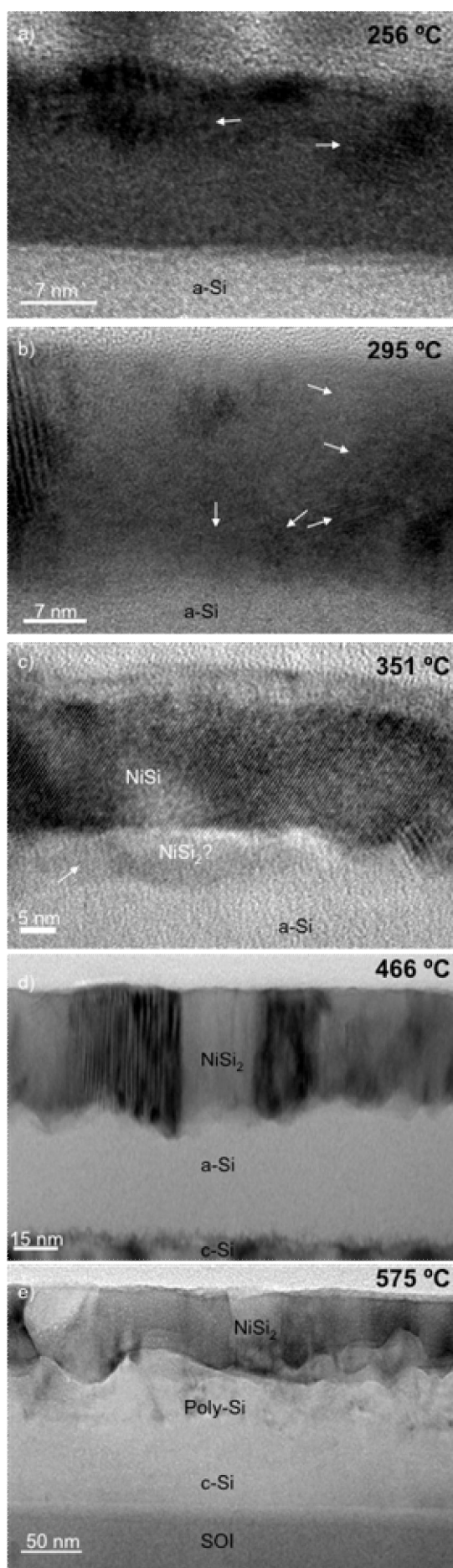


Fig. 20 - Bright field cross-sectional TEM micrographs corresponding to different stages of the reaction of a 10 nm Ni films deposited on SOI during a 3 °C s<sup>-1</sup> ramp anneal. Samples were quenched at (a) 256, (b) 295, (c) 351, (d) 466, and (e) 575 °C. Picture (a) is from a piece that did not reacted prior to the anneal while the others come from already reacted samples. All images were recorded with the electron beam parallel to the [011] direction of the Si substrate.

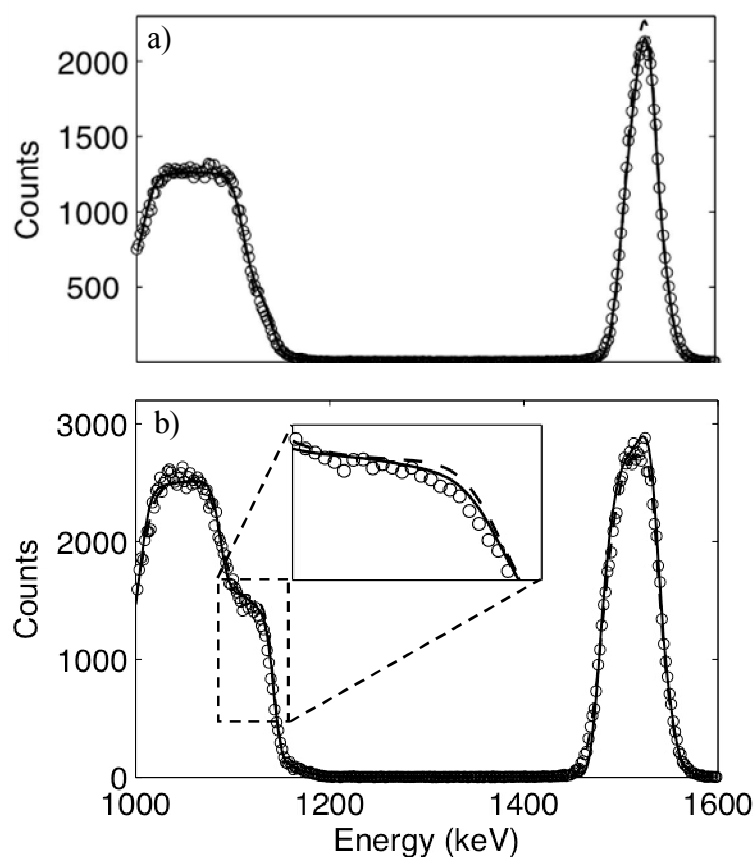


Fig. 21 - (a) RBS experimental spectrum (symbols) obtained from non-reacted sample quenched at 256°C and simulated curve (lines) assuming a top layer consisting of a mixture of 7% Ni and 93% Ni<sub>2</sub>Si in the top 7 nm. Simulation represented by a dashed curve assumes that the next 9 nm consists of Ni<sub>2</sub>Si while the simulation represented by the solid line assumes a layer consisting of NiSi. b) Experimental RBS spectrum (symbols) from a spontaneously reacted sample, quenched at 466°C. The dashed curve is a simulation where the full 35 nm layer is assumed to consist of NiSi<sub>2</sub>, while the solid line curve assumes a stoichiometry Ni<sub>0.37</sub>Si<sub>0.63</sub> in the top 11 nm.

The TEM image from a sample annealed to 351°C (Fig. 20(c)) shows a grain spanning across the entire micrograph while smaller crystallites are present at its interface with a-Si. Many such large grains are observed at lower magnification. While the Fourier transform of the grain is consistent with NiSi, the same transformation applied to the region identified by a question mark on the image reveals a pattern typical of Si or NiSi<sub>2</sub>, the phase in question having its (100) plane parallel to the surface. Figure 18 (b) clearly indicated the presence of NiSi with the same orientation as in the sample quenched at 295°C but does not confirm the presence of NiSi<sub>2</sub>, although a faint spot may be present where the NiSi<sub>2</sub>(111) peak is observed in Fig. 18 (a). On the other hand, such a spot would imply that NiSi<sub>2</sub> has its (220) plane parallel to the surface, while the Fourier transform rather indicates a (100) orientation. With such an orientation, this phase is undistinguishable from the Si substrate in pole figures.

The TEM image of Fig. 20 (d) is taken on the sample quenched at 466°C and shows a 38 nm thick polycrystalline layer with an interfacial roughness of 7 nm, although the surface remains relatively flat. RBS spectra can be simulated (Fig. 21 (b), dashed curve) considering a 35 nm layer consisting of NiSi<sub>2</sub>, assuming a concentration of  $7.4 \times 10^{23}$  at/cm<sup>3</sup>. (In principle, 10 nm of Ni that has completely reacted with Si forms 36.1 nm of NiSi<sub>2</sub>.) However, such a simulation overestimates the amount of Si near the surface (inset of Fig. 21 (b), dashed curve). One could consider small amounts of NiSi remaining at surface, as illustrated in Fig. 21 (b) by a simulation (solid line) that assumes a stoichiometry Ni<sub>0.37</sub>Si<sub>0.63</sub> in the top 11 nm of the layer. Still, no evidence of the presence of NiSi can be found in Fig. 18 (a), rather

showing  $\text{NiSi}_2$  that has a well-oriented fibre texture with its (220) plane parallel to the surface.

The TEM image of the sample quenched at  $575^\circ\text{C}$ , Fig. 20 (e), shows a top layer consisting of several grains. In view of the XRD data, this can be identified as a fibre-textured  $\text{NiSi}_2$ . The second layer, separated from the first by a rough interface, is composed of grains with a lower contrast at a depth where a-Si is expected, confirming that the a-Si has recrystallized. A slight kink in the Si/ $\text{NiSi}_2$  peak position in Fig. 16 (b) may indicate that the recrystallisation of Si may have occurred at  $520^\circ\text{C}$ . The interface between the c-Si and the poly-Si is visible. Simulations of the RBS spectra collected on this sample (not shown) considering the structures observed by TEM are consistent with a  $\text{NiSi}_2$  layer on Si. XRD pole figures taken at  $575^\circ\text{C}$  shows rings at the same positions than at  $466^\circ\text{C}$ , only more intense.

## 4.4 Discussion

The previous section showed some clear aspects of the phase sequence, but two points need to be further addressed. One of them concerns the identity of the phase producing the peak that shifts from  $57.5^\circ$  to  $57^\circ$  in Fig. 16 (c). We already shown through XRD that  $\text{NiSi}$  and  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$  are present, but the  $\theta$  phase should diffract at  $56.4^\circ$ , quite far from what is observed. We will argue that it can indeed be assigned to Si-rich  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ . The second point of discussion relates to the reasons why pieces of the same samples spontaneously react to form this phase while other pieces do not.

Regarding the diffraction peak shifting from  $57.5^\circ$  to  $57^\circ$  in Fig. 16 (c), a similar peak appears in non-reacted samples, Fig. 16 (b), shortly after the disappearance of Ni. In that case, the peak shifts from  $56.5^\circ$  to  $57^\circ$  over its temperature range. But it also features faint peaks at  $39^\circ$ ,  $32^\circ$  and  $28^\circ$  (see Fig. 6 (d-f) in Ref. 39, a result also consistently obtained in other measurements). At  $\lambda = 1.797 \text{ \AA}$ , the (110) plane family of the  $\theta$  phase should diffract at  $56.4^\circ$ , the (101) at  $38.4^\circ$ , and the (100) at  $31.6^\circ$ , in good correspondence but always slightly lower than the observed values.

Van Bockstael *et al.* [<sup>48</sup>] recently investigated by means of TR-XRD the reaction in amorphous mixes of Ni-Si co-deposited on glass with X-rays of similar wavelength. They found that the diffraction angle of the  $\theta$  phase shifts between  $56.1^\circ$  to  $56.5^\circ$  when its Si content ranges from 43% to 47%. Moreover, they observe unexpected diffraction spot between  $27^\circ$  and  $28.5^\circ$ . This was attributed to a vacancy ordering resulting in a super-structured  $\theta$  phase, an idea already suggested by members of our group [<sup>38</sup>]. This would explain the presence of a diffraction spot at  $28^\circ$  and leave very little room for speculations about the identity of the phase diffracting at  $57 \pm 0.5^\circ$  in our measurements, except for the fact that it actually diffracts at up to  $57.5^\circ$ , quite far from the maximum expected value of  $56.5^\circ$  according to JCPDS data. On the other hand, the (110) and (102) peaks, ascribed to the  $\theta$  phase in Figs. 18 (c) and 19, appear centered at the expected angles, so perhaps this  $1^\circ$  discrepancy only occurs before or during the temperature scans, possibly as a result of an out-of-equilibrium reaction. We therefore conclude that the phase diffracting at  $57 \pm 0.5^\circ$  in Fig. 16 (b) and (c) is indeed Si-rich  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si.

As for the reason for such a spontaneous reaction occurring in parts of the sample, the only significant perturbation suffered by the samples between the Ni deposition and the TR-XRD measurement is their cleaving in 9 pieces prior to the ramp anneal. One possibility is that some of the pieces underwent explosive recrystallization as a result of cleaving. For example, Ni/a-Si multilayer consisting of two parts of Ni for one part of a-Si are known to form  $\text{Ni}_2\text{Si}$  through explosive reactions [49] initiated by a shock such a laser pulse or cleaving. Once initiated, reaction proceeds at  $\sim 25$  m/s to form an homogenous film of crystalline metal silicide by propagating a heat front that reaches  $1292^\circ\text{C}$ , the melting point of  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . At that temperature, very little nucleation problem are expected, so the phase or phases with the lowest free energy should form. The lowest formation energy is reached for  $\theta$ - $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  and  $\text{NiSi}$  phases [50], the  $\theta$  phase being able to accommodate a range of compositions. It is not clear, in this picture, why the  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  does not show up, but in the case of a ramp anneal at  $3^\circ\text{C/s}$ , Van Bockstael *et al.* argue that it could result from the out-of-equilibrium situation [48] compared to the one where the Ni-Si binary equilibrium phase diagram was obtained; explosive recrystallisation certainly qualifies as an out-of-equilibrium process. However, it must be outlined that we did not observe any explosive reaction directly. The reaction could have occurred on the course of several minutes or few hours, i.e. the time between sample cleaving and the start of the TR-XRD experiment.

Still, such a phenomenon would explain the two different phase sequences observed at low temperature in different pieces of the same samples (Figs. 16 (b) and (c)). On some samples, cleaving could have induced the explosive reaction resulting

in the spontaneous formation of  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi observed by XRD. The Ni expected to remain until 290°C could have been completely consumed by this reaction and replaced by a mixture with the average composition close to Ni<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>, according to RBS. In some samples, cleaving was not sufficient to induce the reaction, which occurred upon heating, by first forming  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si before precipitating to the  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi phases. It is not clear why this phenomenon occurs given that the  $\theta$  phase is unstable below 825°C, but it could be related again to the non-equilibrium situation of a ramp-anneal and to the availability of excess free energy in a-Si compared to c-Si. It is worth mentioning that in similar samples featuring a 30 nm Ni layer, the  $\delta$  phase reappears before NiSi forms.

Another related point is whether NiSi formed at the same time as  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si or afterwards in already reacted samples. In amorphous Ni-Si mixtures, Van Bockstael *et al.* observe both phases appearing together only in samples containing 49% Si [<sup>48</sup>]. From Fig. 18 (c), it appears that both phases had a fibre texture with a similar  $\psi$  distribution width (10-12°).  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si formed with its low energy surface, (110), preferentially oriented parallel to the surface. Since NiSi has planes sharing very similar  $d$ -spacing with the  $\theta$  phase, namely NiSi(202) and NiSi(211) with  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si(110) and  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si(102), it is conceivable that, given the instability of the  $\theta$  phase and the availability of unrelaxed Si (amorphized by ion implantation), NiSi has started to form on the template formed by  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si grains, resulting in a similarly broad, high-index preferential orientation.

Finally, it is worth pointing out that forming spontaneously such a small-grain homogeneous phase is interesting from the applications point of view as it may help forming NiSi at small scale. This is in addition to the fact that NiSi formed at a

relatively low temperature in these samples compared to NiSi formed on c-Si, further reducing the thermal budget. However, the phase exists on a relatively small temperature range, but it was shown in Ref. 39 that the occurrence at low temperature of the NiSi<sub>2</sub> phase can be avoided by balancing the a-Si thickness with the amount of Ni deposited. Further experiments are needed to find if a good quality NiSi layer can be formed in a reproducible way in these conditions.

## 4.5 Summary

We investigated the phase formation sequence upon annealing of a thin nickel deposition on a-Si produced by self-implantation. It was shown by XRD that at 256°C, Ni is consumed to form  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si, but a layer that seems to consist of a-NiSi is also present. The phase is transformed into a mixture of  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi, the later being the only detectable phase remaining at 351°C. This phase rapidly transforms into NiSi<sub>2</sub>, the only phase remaining at 466°C.

TR-XRD scans also showed an alternative phase sequences for about half of the pieces cleaved out from the same Ni-deposited samples that produced the first phase sequence. This effect was consistently observed during three different measurements campaigns. In this case, the already reacted layer consists of a mixture of Si-rich  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si and NiSi. The former has a (110) preferential orientation, while the later seems to have grown on the template offered by the  $\theta$  phase since it has a high index preferential orientation compatible with  $d$ -spacing between the two phases. Preferential orientation of both phases is within a comparable range of 10-12°



FWHM. This mixture transforms into large grain NiSi at about 320°C. The rest of the phase sequence is the same as for non reacted sample. The occurrence of such a spontaneous reaction is tentatively attributed to an explosive reaction between Ni and  $\alpha$ -Si resulting from cleaving. This reaction has the combined advantages of forming a homogeneous small grain structure, favourable for small scale devices, and to reduce the thermal budget for NiSi synthesis.

## **4.6 Acknowledgements**

The authors thank Louis Godbout and Xavier Perraton for their support on the Tandetron accelerator, Roy Carruthers for sample preparations at IBM Yorktown, Jean Jordan-Sweet and Elaine Dimasi for support at the NSLS. The synchrotron XRD experiments were conducted under Department of Energy Contract No. DE-AC02-76CH-0016. The project was partially supported by the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and NanoQuébec.

## 5 Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la séquence de phase de nickel réagissant avec du silicium endommagé. Pour cela, nous avons effectué des mesures RBS, TEM, XRD et figures de pôle. Ces expériences nous ont permis d'identifier les phases présentes en fonction de la température de nos divers échantillons.

Les balayages XRD résolus en temps montrent 2 séquences de phase possible mesurées sur différents morceaux d'un échantillon de 10 nm de Ni déposé sur c-Si(001) sur isolant et recuit en rampe. Ceci est attribué à une réaction spontanée entre le Ni et le a-Si, possiblement induite par le clivage des échantillons. La couche résultante a été identifiée comme étant un mélange de  $\theta$ -Ni<sub>2</sub>Si et de NiSi avec une texture de fibre.

La séquence des phases riches en métal observée à basses températures est très différente de celle observée quand le Ni a réagi avec du c-Si. La première inclut une phase NiSi à relativement basse température. Cette réaction a donc les avantages combinés de former une petite structure granulaire homogène, favorable pour des dispositifs à échelle réduite, et pour réduire le budget thermique de la synthèse du NiSi. La phase finale, le NiSi<sub>2</sub>, commence à se former à partir de 350°C à l'interface NiSi/a-Si et a probablement complètement consommé le NiSi à partir de 466°C. À 575°C, le a-Si s'est recristallisé complètement en poly-Si.

Ces résultats permettront peut-être une nouvelle méthode de synthèse du NiSi dans des dispositifs de très petite taille car l'apparition spontanée d'une phase contenant des nanograins est susceptible d'être avantageuse à petite échelle, la

croissance de la phase NiSi n'étant pas limitée par la germination. Celle-ci semble en effet déjà présente suite à la réaction spontanée, et devient subitement l'unique phase à une température relativement basse.

Il reste toutefois à déterminer dans quelles conditions ce genre de réaction se produit et comment induire la réaction de façon contrôlée. Aussi, il serait intéressant d'observer l'effet de l'introduction d'impuretés telles que le Pd couramment utilisé dans la synthèse du NiSi. Finalement, si nous avons fait certaines mesures dans des couches plus épaisses (30 nm de Ni), mentionnées au passage dans l'article, il serait intéressant de vérifier ce qui se produit dans des couches encore plus minces. Ceci représenterait toutefois un défi en terme de sensibilité en XRD et de résolution en TEM et RBS.

## Références

---

- 1 L. J. Chen. Silicide Technology for Integrated Circuits. The Institution of Electrical Engineers, 2004.
- 2 F.M. d'Heurle. Silicide interfaces in silicon technology. Journal of Electronic Materials, 27(11): 1138 - 47, 1998.
- 3 M. Guihard, Étude de phase des systèmes Ni/Si-endommagé et Ni/a-Si, par XRD résolue en temps et nanocalorimétrie, Mémoire de Maîtrise, Université de Montréal, Montréal, Canada, 2009.
- 4 C. Detavernier, T.R.L. Van Meirhaeghe, F. Cardon, K. Maex (2001), CoSi<sub>2</sub> nucleation in the presence of Ge, Thin Solid Films, 384, p.243.
- 5 C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr. Microelectronic Engineering 70 (2003) 144.
- 6 P. Nash, A. Nash (1987), Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8, p.6.
- 7 J.R. Tesmer, M.A. Nastasi, Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis: Materials Research Society Handbook, (2000).
- 8 C. Coia, Microstructure and Growth Kinetics of Nickel Silicide Ultra-thin Films Synthesized by Solid-State reactions. PhD, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada, 2009.
- 9 B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction (2001).
- 10 Schulz, L. G. J. Appl. Phys. 20, 1030-1033 (1949).
- 11 J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- 12 D.B Williams, C. Barry Carter, Transmission electron microscopy, A textbook for materials science (1996).
- 13 D.B Williams, C. Barry Carter, Transmission electron microscopy, A textbook for materials science (1996), 9, p.131.
- 14 Image tirée du site internet de University of Nebraska-Lincoln, TEM, [www.unl.edu/ncmn/cfem/images/tem2.gif](http://www.unl.edu/ncmn/cfem/images/tem2.gif).

- 
- 15 Image tirée du site internet de l'École Polytechnique de Montréal, Patrick Desjardins, TEM,  
[http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/IMAGES/clip\\_image202.gif](http://www.phys.polymtl.ca/desjardins/IMAGES/clip_image202.gif)
  - 16 J.P. Gambino, E.G. Colgan (1998), Silicides and Ohmic contacts, *Materials Chemistry and Physics*, **52**, p.99.
  - 17 d'Heurle F.M., Gas, P. (1986), Kinetics of formation of silicides : a review, *Journal of materials research*, **1**, p.205.
  - 18 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #06-0690.
  - 19 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #71-0638.
  - 20 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #73-2092.
  - 21 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #73-2093.
  - 22 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #17-0881.
  - 23 JCPDS-International Center for Diffraction Data- datasheet #38-0844.
  - 24 JCPDS-International Center for Diffraction Data.
  - 25 U. Gösele, K.N. Tu (1982), Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases", *Journal of Applied Physics*, **53**, p.3252.
  - 26 F. Hodaj, A.M. Gusak (2004), Suppression of intermediate phase formation in binary couples with metastable solubility, *Acta Materialia*, **52**, p.4305.
  - 27 C. Detavernier, A.S. Ozcan, J. Jordan-Sweet, E.A. Stach, J. Tersoff, F.M. Ross, et C. Lavoie, An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates, *Nature* **426**, (2003), pp. 641-645.
  - 28 R. Pretorius, C.C. Theron, A. Vantomme et J.W. Mayer. Compound Phase Formation in Thin Film Structures, volume 24. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1999.
  - 29 S. Roorda, S. Doorn, W.C. Sinke, P.M.L.O. Scholte et E. van Loenen. Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon. *Physical Review Letters*, **62**(16): 1880 - 3, 1989.
  - 30 L.A. Clevenger, C.V. Thompson (1990), Nucleation-limited phase selection during reactions in nickel/amorphous-silicon multilayer thin films, *Journal of Applied Physics*, **67**, p.1325.

- 
- 31 E. Ma, W.J. Meng, W.L. Johnson, M.-A. Nicolet, M. Nathan (1988), Simultaneous planar growth of amorphous and crystalline Ni silicides, *Applied Physics Letters*, **53**, p. 2033.
- 32 L.A. Clevenger, C.V. Thompson (1987), Reaction kinetics of nickel/silicon multilayer films, *Applied Physics Letters*, **52**, p. 795.
- 33 C.D. Lien, M.A. Nicolet, S.S. Lau (1984), Low Temperature formation of NiSi<sub>2</sub> from evaporated silicon, *Physica Status Solidi*, **A81**, p.123.
- 34 C. Lavoie, C. Detavernier, P. Besser, *Nickel Silicide Technology*, in *Silicide Technology for Integrated Circuits*, ed. L.J. Chen, IEE, London (2004).
- 35 D. Deduytsche, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, C. Lavoie. *J. Appl. Phys.* **98**, 033526 (2005).
- 36 C. Coia, Ph.D. Thesis, École Polytechnique de Montréal (2008)
- 37 S. Gaudet, C. Coia, P. Desjardins, and C. Lavoie, *J. Appl. Phys.* **107**, 093515 (2010)
- 38 K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gösele, H. Föll, *J. Appl. Phys.* **54**, 2 (1983).
- 39 M. Guihard, P. Turcotte-Tremblay, S. Gaudet, C. Coia, S. Roorda, P. Desjardins, C. Lavoie, F. Schiettekatte, *Nucl. Instrum. Meth.* **B267**, 1285 (2009).
- 40 R. Karmouch, Y. Anahory, J.-F. Mercure, D. Bouilly, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, Y.Q. Wang, F. Schiettekatte, *Phys. Rev.* **B 75**, 075304 (2007).
- 41 A.B. Rodriguez-Navarro, *J. Appl. Cryst.* **40**, 631 (2007).
- 42 M. Mayer, *AIP Conf. Proc.* **475**, 541 (1999).
- 43 F. Schiettekatte, *Nucl. Instr. Meth.* **B266**, 1880 (2008).
- 44 J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press (1985).
- 45 JCPDS Tables, International Center for Diffraction Data (1998).
- 46 M. Guihard *et al.*, unpublished.
- 47 L. A. Clevenger, C. V. Thompson *J. Appl. Phys.* **67**, 1325 (1990). 1325

- 
- 48 C. Van Bockstael, C. Detavernier, R. Van Meirhaeghe, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie, J. Appl. Phys. **106**, 064515 (2009).
- 49 L. A. Clevenger, C. V. Thompson, K. N. Tu, J. Appl. Phys. **67**, 2894 (1990).
- 50 R. Pretorius, Thin Solid Films 290–291, 477 (1996)